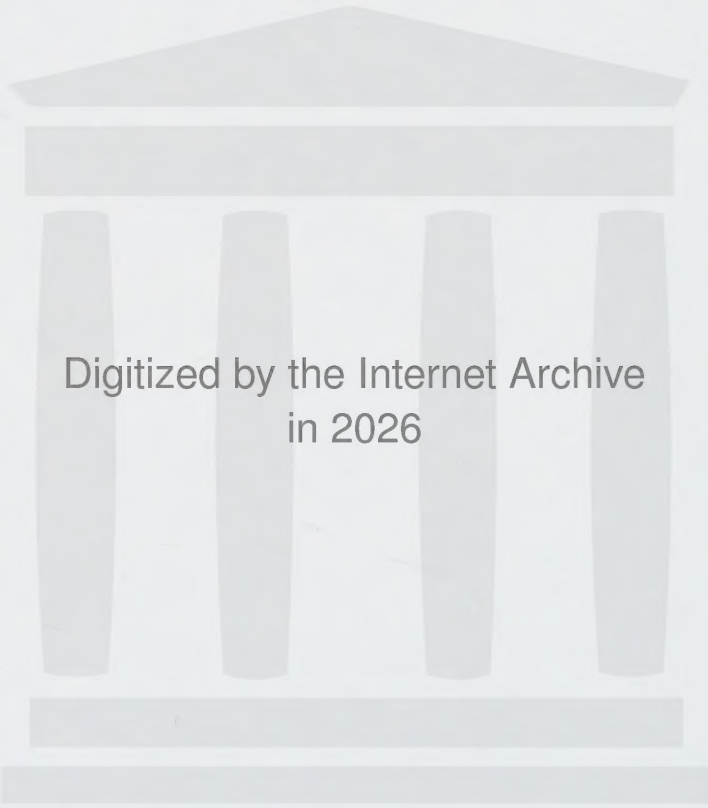


**OBERFLÄCHENREAKTIONEN
ANGEREGETER
MOLEKÜLE**

BERTHOLD RAGER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Oberflächenreaktionen
angeregter Moleküle**

Dissertation
der
Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Berthold Rager
aus Garching

München, den 29. April 1987

1. Gutachter: Prof. Kompa
2. Gutachter: Prof. Walther

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 1987

Zusammenfassung

Angeregt durch Fragen, die LCVD-Prozesse (LCVD = Laser induced Chemical Vapour Deposition = laserinduzierte chemische Gasphasenabscheidung) betreffen, wurden in einer eigens dafür konzipierten und neugebauten Molekularstrahlapparatur Streuexperimente mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - und SO_2 -Molekülen an einer Gold- und Aluminiumoberfläche durchgeführt. Hierbei wurde zunächst mit undefinierten (realen) Oberflächen im Hochvakuumbereich experimentiert.

Das Hauptziel war die Untersuchung der Wechselwirkung von elektronisch angeregten Molekülen in Streuprozessen mit Metalloberflächen. Da die Wechselwirkung von elektronisch angeregten Molekülen in LCVD-Prozessen bei photolytischer Aktivierung sehr wichtig ist, wurde mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$, einem in laserinduzierten Gasphasenabscheidungen oft verwendeten Molekül, gearbeitet. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ist eine günstige Modell-Substanz für die Untersuchung von LCVD-Prozessen. Hierbei wurde jedoch festgestellt, daß das aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ photolytisch gebildete, lumineszierende $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Fragment auf der Oberfläche, mit großer Wahrscheinlichkeit, zu einer Ni-Abscheidung führt, und somit nach der Streuung keine elektronisch angeregten $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Fragmente bei der gegebenen Nachweisempfindlichkeit mehr gemessen werden konnten.

Um nun die prinzipielle Frage klären zu können, ob es nach der Streuung von elektronisch angeregten Molekülen an Oberflächen noch Moleküle in elektronisch angeregten Zuständen geben kann, wurden mit SO_2 weitere Streuexperimente ausgeführt. Mit elektronisch angeregten SO_2 -Molekülen konnte dann auch zum ersten mal in einem Streuexperiment direkt gezeigt werden, daß es für die elektronischen Zustände bei der Streuung an einer Festkörperoberfläche eine Überlebenswahrscheinlichkeit gibt. Mit dem XeCl -Laser elektronisch angeregte SO_2 -Moleküle überleben mit ca. 4-5%iger Wahrscheinlichkeit die Streuung an einer Aluminium- bzw. Aluminiumoxid-Oberfläche. Obwohl auch die elektronisch angeregten SO_2 -Moleküle beim Streuprozess eine stark inelastische Wechselwirkung erfahren, was sich in einer breiten Winkelverteilung und der wesentlich langsameren Geschwindigkeit nach der Streuung zeigt, bleibt die elektronische

Anregungsenergie als solche erhalten.

Ergänzend, wurde in Streuexperimenten mit SO_2 -Molekülen im elektronischen Grundzustand die Winkelverteilung und die Flugzeitverteilung nach der Streuung bestimmt.

Mit (nicht angeregten) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülen konnten aber auch Streuexperimente durchgeführt werden, die ein interessantes Verhalten dieser Moleküle bei der Wechselwirkung mit den verwendeten Oberflächen zeigen. Durch die Verwendung von Edelgas/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülstrahlen (Seeded Beam Technik) konnte die kinetische Energie der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle im einfallenden Strahl gegenüber der mittleren thermischen Energie erhöht werden, wobei gleichzeitig die intramolekulare Energie, abhängig vom verwendeten Edelgas mehr oder weniger stark reduziert wird; man spricht dann auch von rotations- und vibrationsmäßig "kalten" Molekülen. Mit He als Trägergas ergab sich bei den verwendeten Expansionsbedingungen und Mischungsverhältnissen die geringste, und mit Xe die größte intramolekulare Abkühlung. Diese intern abgekühlten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle verlieren bei der Wechselwirkung mit der Oberfläche einen ganz erheblichen Teil ihrer anfänglich hohen kinetischen Energie, der dann dazu benutzt wird, die molekülinternen Freiheitsgrade wieder anzuregen. Dabei wird im Fall von Ar und Xe als Trägergas sogar noch Energie der Oberfläche verwendet, was zur Folge hat, daß die Oberfläche abgekühlt wird. Bei Verwendung von He als Trägergas, kann dagegen die Oberfläche beim Streuprozess erwärmt werden, weil hier durch die relativ geringe innere Abkühlung und durch die sehr hohe kinetische Energie, insgesamt sehr viel Energie pro einfallendem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekül zur Verfügung steht.

Dieses Energietransferverhalten wird dadurch verursacht, daß die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle über viele sehr niederfrequente Schwingungsmoden verfügen, die bei der Expansion aus der Düse effektiv abgekühlt und bei der Streuung entsprechend wieder gut angeregt werden können.

Die aus einer Energiebilanz-Betrachtung gefolgerte Abkühlung der Oberfläche konnte hierbei durch die Verwendung eines pyroelektrischen Kalorimeters auch direkt gemessen werden. Streuexperimente mit Molekularstrahlen an pyroelektrischen Kalorimetern sind neu, und wurden in dieser Art hier ebenfalls zum ersten mal durchgeführt. Dabei wurde der Energieübertrag bei

der Streuung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülstrahlen in den Trägergasen He, Ar und Xe, sowie von He/SO_2 -Molekülstrahlen und von reinen Edelgasatomstrahlen (He, Ne, Ar, Kr und Xe) an der Kalorimeteroberfläche gemessen.

Als Beispiel, neben einigen bereits erwähnten experimentellen Ergebnissen dieser Messungen, sei hier nur noch erwähnt, daß man bei der Streuung von einem reinen Xe-Atomstrahl an der Kalorimeteroberfläche eine Abkühlung mißt, wogegen ein reiner He-Atomstrahl die Oberfläche immer erwärmt.

Die Vielseitigkeit der aufgebauten Molekularstrahlapparatur zeigte sich darin, daß neben den Streuexperimenten auch Multiphotonenionisationsmessungen am $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekül und Abscheideexperimente mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter Molekularstrahlbedingungen ausgeführt werden konnten.

I N H A L T

	Seite
1. <u>Einführung</u>	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Ziel der Arbeit	3
2. <u>Grundlagen und Theorie</u>	5
2.1 Anmerkungen zu laserinduzierten Abscheidungen	5
2.2 Streuung von Teilchen an Oberflächen	8
2.3 Wechselwirkung angeregter Teilchen mit Oberflächen	14
2.4 Streuung angeregter Teilchen an Oberflächen	23
2.5 Anmerkungen zur Molekularstrahltheorie	28
3. <u>Experimenteller Aufbau</u>	37
3.1 Molekularstrahlapparatur, Streukammer, Vakuumsystem	37
3.2 Laser und optische Komponenten	42
3.3 Meßwerterfassung und Signalverarbeitung	44
3.4 Die verwendeten Oberflächen	45
4. <u>Messungen zur Charakterisierung des Molekularstrahls</u>	49
4.1 Pulsform und Flugzeitverteilung	49
4.2 Geschwindigkeitsmessung und Geschwindigkeitsverteilung ..	51
4.3 Strahlquerschnittsprofil und Teilchendichte	52
4.4 Der "sichtbare" Strahl	56

5.	<u>Photochemie von Nickeltetracarbonyl</u>	59
5.1	Allgemeine Daten zum $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekül	59
5.2	Allgemeine Messungen zur Photochemie von $\text{Ni}(\text{CO})_4$	61
	- Absorptions- und Emissionsspektrum	61
	- Lebensdauer und Quantenausbeute	64
5.3	Zerfallsmodell für $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nach Laseranregung	65
5.4	Photoionisation von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Molekularstrahl	67
5.5	Zellenexperimente	69
	- Photoionisation und Flugzeitanalyse; Partialdruckm.	69
	- Absorptions- und Ionisationsquerschnitt	72
5.6	Ratengleichungsmodell für $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nach KrF-Laseranregung	73
6.	<u>Strahlabscheidung</u>	75
6.1	Beschreibung des Experiments	75
6.2	Ergebnisse und Diskussion	77
7.	<u>Streuexperimente mit Nickeltetracarbonyl</u>	80
7.1	Das Streuverhalten von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Vergleich mit Argon ...	80
7.2	Winkelverteilungen von gestreuten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülen	88
7.3	Streuexperimente mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ an einer Goldoberfläche unterschiedlicher Temperatur	91
7.4	Streuverhalten von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter verschiedenen Molekularstrahlbedingungen	95
	- Flugzeitverteilungen von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahlen bei He, Ar und Xe als Trägergas	95
	- Vergleich verschiedener Fragmentierungsmuster	98
7.5	Streuung von angeregtem $\text{Ni}(\text{CO})_4$	100
	- Nachweis mit dem "optischen Detektor"	100
	- Nachweis mit dem Massenspektrometer	105

8.	<u>Streuexperimente mit Schwefeldioxid</u>	108
8.1	Messungen zur Charakterisierung des He/SO ₂ -Strahls und Streuexperimente	109
8.2	Streuexperimente mit elektronisch angeregtem SO ₂ und optischer Nachweis	114
	- Abschätzung der Überlebenswahrscheinlichkeit	119
	- Anmerkungen zu den Anregungsbedingungen	123
9.	<u>Kalorimetermessungen</u>	126
9.1	Beschreibung des Kalorimeters	126
9.2	Messungen mit Ni(CO) ₄ -Molekülstrahlen in den Trägergasen He, Ar und Xe, sowie mit einem He/SO ₂ -Molekülstrahl ...	133
9.3	Messungen mit Edelgasatomstrahlen	141
9.4	Interpretation und Diskussion	143
10.	<u>Ausblick</u>	146
	<u>Literaturverzeichnis</u>	147
	Veröffentlichungen und Vorträge, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen.	153
	Danksagung	154

1. Einführung

1.1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschreibt einen neuen Ansatz der Untersuchung chemischer Umwandlungen von Molekülen im Kontakt mit einer Festkörperoberfläche. Dabei werden Ultraviolett-Laser zur Molekülanregung und Reaktionseinleitung benutzt. Die Arbeit sollte auf dem Hintergrund allgemeiner Entwicklungslinien der Laser-Photochemie betrachtet werden. Laser sind in wenigen Jahren ein wichtiges Hilfsmittel physikalisch-chemischer Forschung geworden. Man darf sogar sagen, daß mittels laserspektroskopischer Methoden ein Grad des Detailverständnisses chemischer Elementarreaktionen erreicht worden ist, der zuvor kaum denkbar gewesen wäre. Dabei standen zunächst Untersuchungen der chemischen Dynamik in der Gasphase - vielfach unter Zuhilfenahme von Molekularstrahlanordnungen - im Vordergrund. In den letzten Jahren hat sich nunmehr jedoch ein starker Trend entwickelt, diese Methoden auch auf die Untersuchung chemischer Dynamik an Oberflächen anzuwenden. Hier kommt ein weiterer Aspekt dadurch hinzu, daß man mit Lasertechniken nicht nur Reaktionsabläufe messend verfolgen kann, sondern daß es auch denkbar ist, einen bestimmten Reaktionsablauf zu ermöglichen und diesen zu steuern und in einen erwünschten Produktkanal zu lenken. Es ergibt sich damit eine Perspektive der synthetischen Laserchemie an Oberflächen, bzw. einer neuen Fertigungs- oder Veredelungstechnik. Die angelsächsische Literatur kennt dafür den Begriff "laser chemical processing". In diesem Bereich, den man eher als Laser-Materialforschung denn als Chemie bezeichnen kann, hat der Laser schon eine relativ breite Anwendung gefunden. Dabei sind zunächst die wichtigen technischen Anwendungsgebiete der Materialbearbeitung und -umformung /1/ zu erwähnen. Aber auch auf dem Gebiet der Gewinnung neuer Materialien und der Strukturierung von Oberflächenschichten /2,3/, bzw. ganz allgemein bei der photochemischen Abscheidung und dem Abtragen (Desorption, Ablation, Ätzen) mit Lasern hat es wichtige Fortschritte gegeben. Obwohl es nicht Gegenstand dieser Arbeit ist, technische Perspektiven aufzuzeigen, sollte doch gesagt werden, daß hier auch ein Beitrag zum grundlegenden Verständnis der laser-induzierten Gasphasen-

abscheidung (Laser-CVD) geleistet wird. Abscheidungen dieser Art sind bereits für eine große Zahl von Elementen, die sich quer über das Periodensystem erstrecken, demonstriert worden. Hervorzuheben sind die wichtigen Elemente Al, Cu, Au, Pt, Si, W oder Cr, darüberhinaus auch Nichtmetalle, Elementgemische und Verbindungen. Dabei sind häufig Vorzüge wie Stoffreinheit, Prozeßvereinfachung oder günstigere Morphologie gezeigt worden. In der Halbleiterindustrie gibt es in Einzelfällen auch bereits den kommerziellen Einsatz dieser LCVD-Technik /4/. Ungeachtet der Erfolge bei der Anwendung gibt es in diesem Zusammenhang noch viele grundlegende Probleme von allgemeinerem wissenschaftlichem Interesse. Betrachtet man zum Beispiel den Vorgang einer metallischen Abscheidung, etwa der Abscheidung von Nickel aus Nickeltetracarbonyl auf einer Oberfläche, so müssen, beginnend mit der Anregung des Moleküls durch den Laser bis zur festen Bindung des Nickels an die Oberfläche, eine ganze Reihe physikalischer und chemischer Elementarschritte ablaufen. Dies sind die spektroskopischen und photochemischen Prozesse in der Gasphase, die Wechselwirkung, der Energie- und Impulsaustausch mit der Oberfläche, und die Schichtwachstumsprozesse. Kompliziert wird die Behandlung dadurch, daß viele dieser Schritte reversibel sind, unterschiedliche dynamische Abhängigkeiten aufweisen und dadurch, daß sich Parameter wie Temperatur oder Ladungsträgerkonzentration während der Prozesse ändern. Die Mehrzahl der Prozesse ist noch nicht gut verstanden, bzw. noch nicht im Detail untersucht. Vor allem die primären Oberflächenwechselwirkungen schwerer Teilchen, wie z.B. vielatomige Moleküle und insbesondere metallorganische Verbindungen, Radikale oder Ionen sind noch keineswegs erforscht. Dabei ist in erster Linie der Streuprozess von Teilchen im Grundzustand oder in angeregten Zuständen mit der Festkörperoberfläche von Interesse. Der eigentliche Streuprozess entscheidet über Adsorption, Reaktion, Energieaustausch, Desorption oder einfach nur "Reflexion" des Moleküls.

Bei der Wechselwirkung von Molekülen in angeregten Zuständen mit Oberflächen sind besonders die elektronisch angeregte Zustände wichtig, da diese für chemische Prozesse an Oberflächen eine wichtige Rolle spielen /5,6/.

Die Untersuchung dieser dynamischen Wechselwirkungsprozesse

von Molekülen mit Oberflächen ist deshalb für viele technische und wissenschaftliche Bereiche von Interesse.

Streuexperimente mit Teilchenstrahlen an Festkörperoberflächen sind gut geeignet, um die dynamischen Wechselwirkungsprozesse dieser Teilchen mit der Oberfläche untersuchen zu können. Dies wurde schon oft in Teilchenstrahlexperimenten, vor allem mit Edelgasatomen und leichten Molekülen wie H_2 , O_2 , CO oder NO , demonstriert. So lassen sich z.B. mit He-Atomstrahlen an Einkristalloberflächen Beugungsexperimente und Strukturuntersuchungen durchführen /7/. Es können aber auch Phononendispersionsrelationen /8/ gemessen werden, die Aussagen über inelastische Wechselwirkungs- und Energietransferprozesse erlauben. Weiterhin können in Streuexperimenten mit bestimmten Molekülen reaktive Oberflächenprozesse untersucht werden /9/. Findet auf der Oberfläche eine chemische Reaktion statt, kann man im gestreuten Strahl andere Teilchen finden als im einfallenden Strahl. Mit kleinen und spektroskopisch gut zugänglichen Molekülen wie z.B. NO können Streuexperimente durchgeführt werden, die Aussagen liefern über Umbesetzungen von molekülinternen Freiheitsgraden und damit auch Rückschlüsse auf die Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungsprozesse erlauben /10,11/.

Jedoch gibt es bis jetzt nur sehr wenige experimentelle und theoretischen Arbeiten, die sich mit der Streuung von größeren Molekülen befassen. Das Streuverhalten an Festkörperoberflächen von so großen und schweren Molekülen, wie z.B. $Ni(CO)_4$, wo noch unmittelbar Fragestellungen der praktischen Anwendung betroffen sind, wurden noch nicht erforscht. Ebenso gibt es bis jetzt noch keine experimentellen Untersuchungen über das direkte Streuverhalten von elektronisch angeregten Molekülen. In dieser Arbeit werden deshalb einführende Experimente vorgestellt, in denen solche Fragestellungen untersucht werden.

1.2 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit war es, zunächst eine gepulste Molekularstrahlapparatur mit einer Streukammer aufzubauen, mit der es möglich sein sollte, mit Molekülen, die auch für LCVD-Prozesse relevant sind, Streuexperimente durchführen zu können.

Dabei stand die Verwendung einer der metallorganischen Verbindung $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ oder OsO_4 im Vordergrund. Messungen mit einem entsprechend geeigneten Molekül dieser Gruppe sollten dann zeigen, in wie weit Streuexperimente an zunächst "nicht definierten" Festkörperoberflächen, mit diesen Molekülen, die wahrscheinlich einen hohen Haftkoeffizienten haben oder reaktives Streuverhalten besitzen, reproduzierbare und aussagekräftige Ergebnisse liefern können. Die Streuexperimente sollen mit einem massenspektrometrischen Nachweis ausgeführt werden.

Weiterhin sollte gezeigt werden, ob es möglich ist, Aussagen über das Deaktivierungsverhalten von elektronisch angeregten Molekülen in Streuexperimenten an (nicht definierten) Oberflächen machen zu können. Dabei war zunächst wieder an die Verwendung einer metallorganischen Verbindung gedacht, da die Wechselwirkung speziell dieser Moleküle in elektronisch angeregten Zuständen mit Oberflächen für LCVD-Prozesse wichtig sind.

Die erste konkrete Frage, die in diesem Zusammenhang geklärt werden sollte, war, festzustellen, ob man in einem Streuexperiment mit diesen elektronisch angeregten Molekülen nach der Streuung auch noch elektronisch angeregte Moleküle findet, und wenn ja mit welcher Wahrscheinlichkeit. Dies sollte durch die Beobachtung des integralen Fluoreszenzsignals nach der Streuung gemessen werden, d.h. also zunächst ohne zustandsselektiven Nachweis.

Ausserdem sollte versucht werden, ob es möglich ist, durch Streuexperimente an der Oberfläche eines pyroelektrischen Kalorimeters direkt die beim Stoßprozeß umgesetzte Energie der Oberfläche messen zu können.

2. Grundlagen und Theorie

2.1 Anmerkungen zu laserinduzierten Abscheidungen

In der folgenden Abbildung sind schematisch 2 Anordnungen dargestellt, mit denen man auf einer Oberfläche eine sogenannte "laserinduzierte" Gasphasenabscheidung herstellen kann.

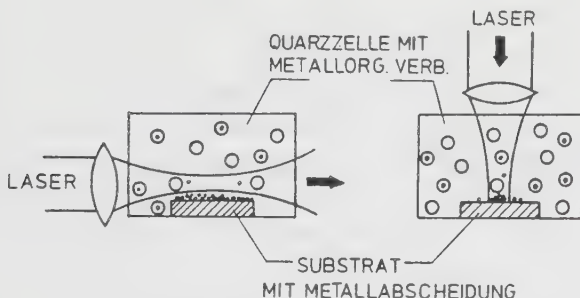


Abb.2.1: Zwei Anordnungen zur Herstellung von laserinduzierten Gasphasenabscheidungen.

Um die Betrachtung zu konkretisieren sei die Quarzzone mit einem Gas von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülen gefüllt, und der Laser sei ein XeCl oder KrF Laser. Wird ein Teil der Moleküle im Gas durch den Laser angeregt, so kann man mit der Zeit eine immer besser sichtbar werdende Abscheidung beobachten, die sich nach einer Analyse als aus Nickel bestehend herausstellt.

Will man die Frage beantworten, wie diese metallische Nickelschicht genau entsteht, so kann man sich verschiedene Modelle überlegen, die jedoch alle auf ähnliche Fragen führen. Was passiert, wenn ein angeregtes Molekül, oder Molekülfragment auf die Oberfläche stößt? Ist dies der wichtigste Prozessschritt oder geschieht alles Wesentliche bereits in der Gasphase? Was passiert im Fall (rechts) wenn der Laser noch auf die Oberfläche trifft. Kann dann auch ein "optisch" nicht angeregtes Teilchen durch Stöße mit der durch den Laser erwärm-

ten Oberfläche zur Abscheidung beitragen oder übt der Laser sonstige Einflüsse aus, wie z.B. im unteren Teil von Abbildung 2.2 dargestellt.

Verwendet man wie in der Anordnung rechts anstatt des UV-Lasers einen Laser der im Sichtbarem emittiert und dessen Licht damit von den $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülen nicht absorbiert werden kann, dann erhält man ebenfalls eine Ni-Abscheidung. Dieses Verfahren wird Laser-Pyrolyse genannt /12/, im Gegensatz zum photolytischen Verfahren, bei dem Laserlicht verwendet wird, daß von den Molekülen absorbiert wird, aus denen man ein bestimmtes Atom abscheiden möchte. Beim Laserpyrolyseverfahren spielt wahrscheinlich die Wechselwirkung schwingungsangeregter Moleküle mit der Substratoberfläche eine wichtige Rolle.

Doch nicht nur für LCVD-Prozesse sind Fragen interessant, die sich mit der Molekül-Oberflächenwechselwirkung befassen, sondern das Verständnis der Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Gas und Festkörper ist auch für viele andere technische Bereiche sehr wichtig, wie z.B. in der Halbleiterproduktion, vor allem auf dem Gebiet der Molekularstrahlepitaxie /13/ oder im Bereich der heterogenen Katalyse /14/, um nur 2 wichtige Bereiche zu nennen, die die Bedeutung der Wechselwirkung von (angeregten) Molekülen mit Oberflächen verdeutlichen.

Anhand von Abbildung 2.2 werden nochmals speziell für den Bereich der laserinduzierten Materialabscheidung die beiden wichtigen Wechselwirkungsprozesse der schwingungsangeregten und der elektronisch angeregten Moleküle mit der Oberfläche dargestellt, sowie die Aktivierungsmechanismen die zur Anregung führen.

Zusätzlich ist noch ein weiterer Aktivierungsmechanismus, der dissoziative Elektroneneinfang, dargestellt, der für die laserinduzierte Abscheidung von bestimmten metallorganischen Verbindungen wichtig ist /15/. Hierbei kommt es zur Reaktion von geladenen Molekülen und Molekülfragmenten mit der Oberfläche. Durch die Eigenschaft der relativ langlebigen elektronischen Zustände von angeregtem $\text{Ni}(\text{CO})_3$, (da $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nach UV-Laseranregung in $\text{Ni}(\text{CO})_3^*$ und CO zerfällt), scheint die Möglichkeit vorzuliegen, untersuchen zu können, wie groß die Überlebenswahrscheinlichkeit der elektronischen Anregungszustände beim Stoß mit einer Oberfläche ist. In einer Molekularstrahlapparatur können solche Experimente durchgeführt werden. Daneben

kann auch das Streuverhalten dieser schweren, vielatomigen Moleküle und deren Wechselwirkung mit Oberflächen untersucht werden, worüber es bisher noch keine Informationen gibt.

AKTIVIERUNG

REAKTIVER KOMPLEX

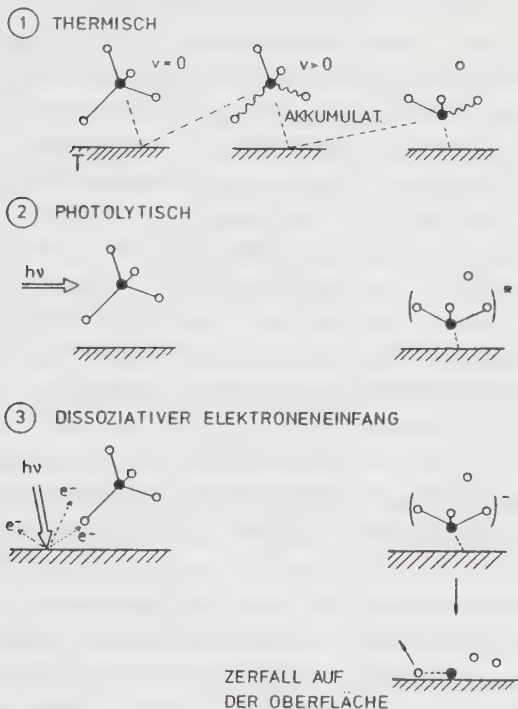


Abb.2.2: Aktivierungsmechanismen die bei metallorganischen Verbindungen zu einer Abscheidung führen.

Beim Wechselwirkungsprozeß dieser metallorganischen Verbindungen mit Oberflächen, spielt auch die Frage eine wichtige Rolle, ob die Oberfläche katalytischen Einfluß auf den Abscheideprozeß ausübt /16/.

Mehr Information zu dem noch relativ jungen aber schnell wachsenden Arbeitsgebiet der (Laserinduzierten-) Gasphasenabscheidung und zur Laser-Materialbearbeitung kann der Literatur entnommen werden. Einen guten Überblick über dieses Forschungsgebiet gibt z.B. die folgende Literatur /17-19/.

2.2 Streuung von Teilchen an Oberflächen

Die Grenzfläche Gas-Festkörper wird grobgesprochen durch zwei Arten von Wechselwirkungsprozessen beeinflusst. Erstens durch die Wechselwirkung mit den adsorbierten Teilchen. Diese Wechselwirkung hat statischen Charakter, es liegt Gleichgewicht vor. Zweitens durch Wechselwirkungsprozesse bei denen sich ein Teilchen der Oberfläche nähert, mit der Oberfläche "stößt" und sofort oder verzögert wieder in den Gasraum zurück gelangt. Dies kann man als dynamische Wechselwirkung bezeichnen. Bei diesem Prozeß wird entschieden, ob das Teilchen "gebunden" (physisorbiert oder chemisorbiert) oder desorbiert wird. Dazwischen kann es auf der Oberfläche wandern (Migration) oder an einer Reaktion teilnehmen, sodaß man dann eventuell ein anderes gestreutes Teilchen vorfindet. In allen Fällen findet ein reger Energieaustausch statt, sodaß die gestreuten Teilchen meist in anderen Zuständen als vor der Streuung sind. In Streuexperimenten kann man deshalb durch eine Untersuchung der gestreuten Teilchen Informationen über den erlebten Wechselwirkungsprozeß gewinnen /9,20/.

Bei der Streuung von Atomen an Festkörperoberflächen kann man aus der Analyse der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung ("Energieverteilung") bereits genügend Information über den Impuls- und Energieübertrag bestimmen, um auf den Wechselwirkungsprozeß zurückschließen zu können (siehe Abb.2.4). Man erhält aus solchen Streuexperimenten z.B. Aussagen über das Atom-Oberflächenpotential /7/, aber auch über die kristallographische Struktur der Oberfläche ("Beugungsexperimente") und über die elementaren Anregungen der Oberfläche, wie etwa über Phononenerzeugung und Phononenvernichtung /7/. In Streuexperimenten mit Molekülen ist der Wechselwirkungsvorgang mit der Oberfläche komplizierter, da man außer den Translationsfreiheitsgraden noch die Freiheitsgrade der Rotation und Vibration berücksichtigen muß, da diese bei einem nichtangeregten Molekül bei der Streuung aktiviert werden können. Umgekehrt stellt sich dann auch die Frage, wie relaxieren diese Freiheitsgrade, wenn sie vor der Streuung angeregt sind. Weiterhin spielt wie schon erwähnt auch die Wechselwirkung von elektronisch angeregten Teilchen, vor allem von Molekülen, mit

der Oberfläche eine wichtige Rolle.

Auch die Anregung des Festkörpers wird bei Moleküstreuungen komplizierter. Durch die größeren Massen der Moleküle könnten z.B. auch Multi-Phononenprozesse angeregt werden.

Man kann die Problematik durch die folgenden Fragen zusammenfassen: Wie wird bei einem Streuprozess die Energie der Systeme umverteilt? Bleibt beim Stoß, falls vorhanden, Anregungsenergie im Molekül als solche erhalten, oder wie wird die Energie im Molekül umverteilt, oder wird sie auf den Festkörper übertragen? Wann führt der Festkörper Energie ans Molekül ab?

Zur genauen Aufklärung der Energieumverteilung müßte man also sowohl den genauen Zustand der Moleküle, wie auch den des Festkörpers, vor und nach der Streuung kennen. Solche Messungen sind kompliziert und aufwendig und bisher noch nicht gemacht worden. Vor allem die Anregung des Festkörpers wurde noch nicht detailliert untersucht, der Festkörper wird deshalb bei vielen Moleküstreuexperimenten als "ideales" Wärmebad betrachtet.

In einfachen Modellen kann die Wechselwirkung eines nicht angeregten Moleküls mit der Oberfläche beschrieben werden. Da die Grenzflächenprozesse Vielteilchenprozesse sind, muß man zwangsweise vereinfachende Näherungen zur Beschreibung machen, wie z. B. die Verwendung eines Lennard-Jones Potentials /20/, die dann einen Potentialverlauf ergeben, wie er schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt ist.

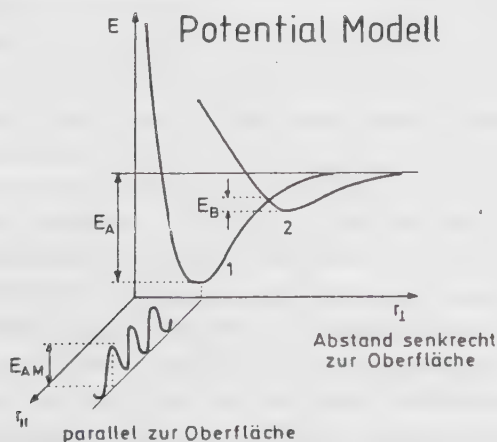


Abb.2.3: Vereinfachtes Wechselwirkungspotential eines unangeregten Moleküls mit einer Oberfläche.

Die attraktive Wechselwirkung kann je nach Art des Teilchens und der Oberfläche durch induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung, durch Dispersions- oder Valenzkräfte erfolgen. Die ersten beiden sind langreichweitiger als Valenzkräfte und führen zu einer schwachen Bindung, der Physisorption, mit Adsorptionswärmen von $E_A \approx 0.1 - 0.2$ eV. Valenzkräfte wirken in sehr kleinen Abständen und führen zu einer chemischen Bindung, der Chemisorption ($E_A \approx 3 - 4$ eV). In noch kleineren Abständen wirkt dann eine zunehmend repulsive Wechselwirkung. Parallel zur Oberfläche ist durch die periodische Anordnung der Oberflächenatome ein periodisches Potential wirksam /22,23/.

Die genaue Form des Potentials wird beeinflusst durch die Art des Moleküls, durch die Art und die Struktur der Oberfläche, sowie bei der Chemisorption durch die Art und Lage der Bindung.

Weiterhin können sich auch Teilchen auf der Oberfläche, bei entsprechendem Bedeckungsgrad, gegenseitig beeinflussen und damit auch ihr Oberflächenwechselwirkungspotential verändern. Wechselwirkt ein Molekül aus der Gasphase mit einem bereits vorher adsorbierten Molekül, so befindet es sich in einem "Precursor"-Potential, einem ähnlichen Zustand wie bei der Physisorption, von wo aus es desorbiert oder chemisorbiert werden kann /23/.

Was ergibt sich nun bei der Streuung eines Teilchens an einem solchen Potential? Bei einem Streuexperiment kann man bereits aus der Winkelverteilung Rückschlüsse auf den durchlaufenen Energieaustauschprozeß machen. Bei Streuung in nur spekularer Richtung, ohne Winkelverteilung liegt ein elastischer Prozeß vor (solange keine molekülinternen Freiheitsgrade angeregt werden); Abbildung 2.4a. Beobachtet man eine zunehmende Verbreiterung der Winkelverteilung, aber noch mit erkennbarer Vorzugsrichtung, dann finden auch inelastische Prozesse statt, da die Impulskomponenten auch ihre Beträge ändern; Abbildung 2.4b. Eine diffuse, cosinusförmige Winkelverteilung entsteht, wenn überwiegend inelastische Streuprozesse stattfinden. Das Teilchen wird zunächst im Potential gefangen und macht mehrere Stöße bevor es wieder desorbiert (Trapping-Desorptions-Verhalten /24/, Abbildung 2.4c). Es kann zu einem effektiven Energieaustausch zwischen Festkörper und Molekül kommen, wobei die

Systeme das Gleichgewicht anstreben. Das desorbierte Teilchen hat dann die Erinnerung an seinen Eingangszustand verloren.

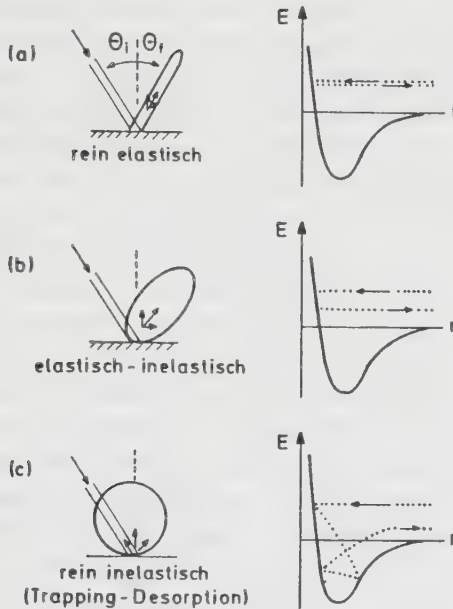


Abb.2.4: Typische Winkelverteilungen mit dem entsprechenden Prozeß im Potential bei einer Streuung /9,24/.

Weitere Information über die Wechselwirkungsprozesse bei der Streuung erhält man aus der Untersuchung des Translationsfreiheitsgrades und der molekülinternen Freiheitsgrade der gestreuten Moleküle.

Durch Flugzeitmessungen bzw. durch die Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung der gestreuten Teilchen kann die Anpassung des Translationsfreiheitsgrades an das Wärmebad des Festkörpers festgestellt werden, indem man die Translations-temperatur (das Maß für die Breite der Geschwindigkeitsverteilung) mit der Festkörpertemperatur vergleicht. In den meisten Fällen zeigt sich hier eine unvollkommene Anpassung /25,26/. Bei der Streuung von z.B. N_2 an einer Wolframoberfläche findet man neben dem direkten inelastischen Prozeß auch noch Trapping-Desorptionsverhalten /27/.

Eine zusätzliche Untersuchung der inneren Freiheitsgrade der gestreuten Moleküle kann Aussagen über die Umverteilung der Energie bei einer inelastischen Wechselwirkung liefern. Hierzu gibt es bereits viele Messung über die Rotations- und die Vibrationsanregung und -Deaktivierung von, hauptsächlich zweiatomigen Molekülen, wie z.B. NO, H₂, N₂, O₂ oder CO.

In einer Arbeit von King und Cavanagh /28/ werden diese Arbeiten angesprochen und zusammenfassend dargestellt.

Vor allem die Abtastung der Rotations- und Vibrationszustände von NO-Molekülen nach der Streuung an Festkörperoberflächen mit Laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) oder durch resonanzverstärkte 2-Photonenionisation (REMPI), erbrachten viele Einsichten in die zugrundeliegenden Wechselwirkungsprozesse /29,30/. Es wurde vorwiegend an Pt-, Graphit-, LiF- und Ag-Oberflächen gestreut.

Beispielhaft wird hier nur ein Ergebnis eines NO-Streuexperimentes näher beschrieben. Trägt man nach /24,29/ die Rotationstemperatur T_{Rot} für gestreute NO-Moleküle über der Oberflächentemperatur T_s auf, so bekommt man einen Verlauf von T_{Rot} , wie er schematisch in der folgenden Abbildung gezeigt wird.

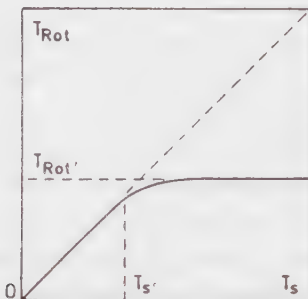


Abb.2.5: Verlauf von T_{Rot} in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

Für kleine Oberflächentemperaturen ist T_{Rot} noch angepaßt, geht jedoch bei zunehmender Oberflächentemperatur in eine nahezu konstante Rotationstemperatur über. Bei einer Graphitoberfläche ist $T_s \approx 200\text{K}$ und $T_{\text{Rot}} \approx 250\text{K}$; bei einer Platinoberfläche ist $T_s \approx 320\text{K}$ und $T_{\text{Rot}} \approx 400\text{K}$. Die Winkelverteilung der gestreuten NO-Moleküle ist bei $T_s = 300\text{K}$ an Pt fast rein cosi-

nusförmig, hingegen bei Graphit um die spekulare Richtung, mit einer Breite von $\approx 20^\circ$ konzentriert /24/. Die Besetzung innerer Energiezustände (2 atomiger) Moleküle nach der Streuung hängt stark von der Natur der Oberfläche und vom dadurch auch bedingten Wechselwirkungsprozeß ab. Dominieren schwach inelastische Prozesse wie z.B. bei der Streuung von NO an Graphit oder Silber, zeigt sich ein starker Einfluß der kinetischen Eingangsenergie auf die Rotationsverteilung. Beim Trapping-Desorptions-Prozeß, z.B. bei NO auf Platin, geht die Erinnerung an den Eingangszustand verloren und die Oberfläche allein prägt die innere Energieverteilung der desorbierten Moleküle. Die innere Energieverteilung desorbierter Moleküle ist jedoch merklich kälter als die Oberflächentemperatur.

Daraus kann auch gefolgert werden, daß eine "längere Verweildauer" auf der Oberfläche allein nicht ausreicht, um eine vollständige Anpassung aller molekularen Freiheitsgrade an das Wärmebad des Festkörpers zu gewährleisten /24/.

In ergänzenden Experimenten am NO/Graphit System kommt Vach /31/ zu folgendem Ergebnis: Das Wechselwirkungsverhalten des Rotations-, Vibrations- und des Translationsfreiheitsgrades kann nur unter der Annahme verstanden werden, daß der Festkörper, wahrscheinlich über die Phononen, dieses Verhalten beeinflusst. Intramolekulare Energieumwandlungen zwischen den einzelnen Freiheitsgraden finden hingegen nur mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit statt. In erster Näherung sind also Translation, Rotation und Vibration entkoppelt. In zweiter Näherung finden jedoch solche Umwandlungsprozesse statt, sowohl $T \rightarrow R$, als auch $V \rightarrow R$. sie sind aber bei NO/Graphit von untergeordneter Bedeutung.

Dieses Verhalten ist aber wahrscheinlich nur typisch für NO, bzw. für Moleküle mit ähnlicher Schwingungsstruktur, die viel Energie benötigen für die Anregung von Schwingungen; bei NO z.B. erfordert die Anregung $v=0$ nach $v=1$ 1876cm^{-1} . Dagegen ergibt sich bei Streuprozessen mit (großen) Molekülen, die über niederfrequente Schwingungsmoden verfügen, wie z.B. mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit $\nu_4=64\text{cm}^{-1}$, oder mit SO_2 mit $\nu_2=519\text{cm}^{-1}$, ein anderes Verhalten, wie die vorliegenden Experimente zeigen. Es scheint als ob hier eine starke Kopplung zwischen Translation und Vibration vorliegt, denn bei der Streuung wird viel kinetische Energie in Schwingungsenergie umgewandelt.

2.3 Wechselwirkung angeregter Teilchen mit Oberflächen

In diesem Kapitel werden einige theoretische Betrachtungen angesprochen, die sich mit der Wechselwirkung angeregter Teilchen mit Festkörperoberflächen beschäftigen, genauer gesagt, mit dem Zerfall von angeregten Molekülzuständen und dem Energietransfer auf den Festkörper.

Die angeregten Vibrations- und Elektronenzustände von Adsorbaten oder von Molekülen in der Nähe von Festkörperoberflächen sind wichtig für die dynamischen Oberflächenprozesse, was in den letzten Jahren zu einem stark zunehmenden Interesse geführt hat, die Natur und die Zerfallsprozesse speziell dieser angeregten Zustände zu verstehen. Da alle Schritte einer (chemischen) Oberflächenreaktion wie Adsorption, Reaktion oder Desorption über einen Energieaustausch zwischen Adsorbat- und Substratzustände laufen, ist es nicht nur für die durchgeführten Streuexperimente wichtig zu wissen, welche Energietransferprozesse stattfinden können, sondern Fragen dieser Art treten auch auf bei der Photonen- oder Elektronenstimulierten Desorption /32/, bei der Photolumineszenz, beim Oberflächenverstärkten Ramaneffekt oder bei photochemischen Oberflächenreaktionen /6/, um nur ein paar Beispiele zu nennen.

In der Literatur findet man zahlreiche Arbeiten, die sich mit Zerfallsprozessen und Energietransferprozessen von angeregten Teilchen bei der Wechselwirkung mit Festkörperoberflächen, vorwiegend metallischen Oberflächen, beschäftigen. Es gibt jedoch (beim momentanen Kenntnisstand der Literatur) keine Arbeiten, weder theoretisch noch experimentell, die sich direkt mit Streuprozessen von elektronisch angeregten Molekülen beschäftigen.

Mit elektronisch angeregten He-Atomen wurden schon Streuexperimente durchgeführt /33/, jedoch tragen hier die He-Atome soviel Anregungsenergie mit sich, daß andere Prozesse ablaufen können, z.B. die Penning-Ionisation, als Prozesse mit elektronisch angeregten Molekülen, mit niedrigeren Anregungsenergien von einigen eV.

In den anderen Arbeiten wird die Oberflächenwechselwirkung eines angeregten Teilchens untersucht, das in einem festen Abstand, also lokalisiert vor der Oberfläche steht. Trotzdem

sind diese Arbeiten auch für Streuexperimente mit angeregten Teilchen wichtig, denn bei der Streuung von angeregten Teilchen, findet bereits über das elektromagnetische Feld eine langreichweitige Wechselwirkung statt, zusätzlich zur kurzreichweitigen "Stoß-Wechselwirkung".

In den wenigen theoretischen Arbeiten /34,34'/ über die Streuung von schwingungsangeregten Molekülen wird der eigentliche Streu- oder Stoßprozeß mit der Oberfläche nicht beschrieben, sondern nur die Wechselwirkung während der Annäherung. Der Einfluß des eigentlichen Stoßprozesses auf die angeregten Zustände muß zunächst ungeklärt bleiben, obgleich dies sicher zur Deaktivierung und zu einer Energieumverteilung führen kann, denn bei entsprechend hoher kinetischer Energie können sich die Stoßpartner so nahe kommen, daß die Elektronenhüllen überlappen können.

Im folgenden wird die Wechselwirkung mit einer Metalloberfläche betrachtet, sofern nichts anderes vermerkt ist.

Ein angeregtes Molekül vor einer Oberfläche kann entweder durch spontane Emission eines Photons Anregungsenergie verlieren oder durch einen nichtstrahlungsmäßigen Transfer von Energie auf die Oberfläche. Die Wahrscheinlichkeit für die verschiedenen Prozesse hängt stark vom Abstand d zwischen Molekül und Oberfläche ab. Aber auch vom Anregungszustand $\hbar\Omega$ des Moleküls und von den Eigenschaften der Oberfläche.

Die Lebensdauer des "freien" Moleküls τ_0 bzw. die Zerfallsrate $k_0=1/\tau_0$ ist durch die Gleichung

$$1/\tau_0 = 4/3 \mu^2/\hbar(\Omega/c)^3 \quad (2.1)$$

gegeben /35/, mit $\mu = |\langle\Phi_0|\hat{\mu}|\Phi_1\rangle|$ als Matrixelement des Dipoloperators $\hat{\mu}$ des Moleküls zwischen dem angeregten Zustand Φ_1 und dem Grundzustand Φ_0 . Untersucht man, wie sich die Lebensdauer τ_0 des Moleküls bei Annäherung an die Metalloberfläche ändert, so kann man 3 unterschiedliche Distanzbereiche klassifizieren /35/.

1) $d > c/\Omega$

In diesem Bereich findet man oszillierende Werte für die Le-

Lebensdauer τ um τ_0 abhängig vom Abstand d . Dieses Verhalten von $\tau(d)$ wurde zum ersten mal experimentell von Drexhage, Kuhn und Schäfer /36/ beobachtet, bei angeregten Farbstoffmolekülen (Europium Komplex I), die sich vor einer Silberoberfläche befanden. In der folgenden Abbildung sind die experimentellen Daten (x) im Vergleich zu einer einfachen Modellrechnung /37/ dargestellt.

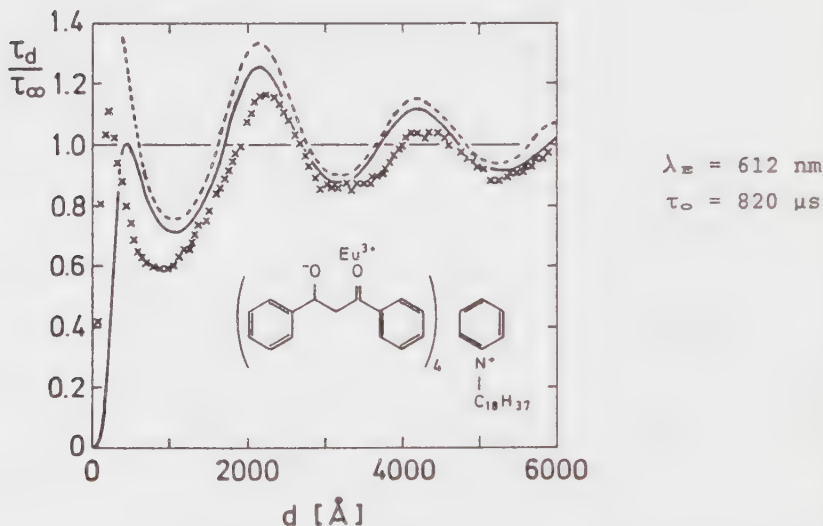


Abb.2.6: Oszillierendes Verhalten der Lebensdauer $\tau(d)$ von Farbstoffmolekülen vor einer Ag-Oberfläche abhängig vom Abstand d /37/.

Die Farbstoffmoleküle werden durch spezielle dielektrische Schichten in verschiedenen, aber definierten Abständen zur Oberfläche gehalten (Langmuir-Blodgett Monolayer Technik /38/). Später wurden ähnliche Untersuchungen durchgeführt, in denen sich die Moleküle, in gefrorenen Edelgasmatrizen eingelagert, in definiertem Abstand zur Oberfläche befanden. Die Dicken dieser dielektrischen Schichten wurden dabei interferometrisch bestimmt. Rosetti und Brus /39/ untersuchten mit dieser Methode das System Pyrazin-Silber. Sie fanden, daß für Abstände $d > 125 \text{\AA}$ die klassische elektromagnetische Theorie zur Beschreibung der beobachteten Effekte gut verwendet werden kann.

Das oszillierende Verhalten der Lebensdauer als Funktion vom Abstand kann für große d ($d > c/\Omega$) rein klassisch erklärt werden, durch die Wechselwirkung des Moleküls mit seinem eigenen emittierten Strahlungsfeld, das von der Metalloberfläche teilweise reflektiert wird. In der theoretischen Rechnung von Kuhn /37/ wird das emittierende Molekül als klassischer oszillierender Punkt-Dipol behandelt, der entweder senkrecht oder parallel zur Oberfläche orientiert ist. Die Metalloberfläche wird als Spiegel mit entsprechenden optischen Eigenschaften angesehen. Um das wesentliche des beobachteten Effekts zu verstehen, denkt man sich die Metalloberfläche als idealen Spiegel. Das angeregte Molekül, d.h. der schwingende Dipol, befindet sich dann im Feld von seinem Bildipol, das den Einfluß der Metalloberfläche darstellt. Da aber die Geschwindigkeit der Lichtausbreitung einen endlichen Wert hat, kommt es je nach Abstand zu einer entsprechenden Phasenlage, sodaß das reflektierte elektrische Feld, im einen Fall den schwingenden Dipol beschleunigt (schwächere Dämpfung) und die Lebensdauer länger wird, im anderen Fall aber den Dipol abbremst (starke Dämpfung) und die Lebensdauer verkürzt wird. Solche Fragestellungen, die die Wechselwirkung eines emittierenden Atoms oder Moleküls mit seinem eigenen Strahlungsfeld betreffen sind momentan wieder aktuell, da sie mit dem Einatom-Maser nun auch experimentell gut untersucht werden können /40/.

Das oszillierende Verhalten kann noch erklärt werden, ohne die Annahme, daß strahlungslose Energietransferprozesse mit der Metalloberfläche stattfinden. Wird jedoch der Abstand zur Oberfläche weiter verringert, treten neue Effekte auf.

2) $c/\Omega > d > l$ (l = mittlere freie Weglänge der Metallelektronen)

In diesem Bereich findet man, daß mit kleiner werdendem Abstand die Lebensdauer drastisch verkürzt wird. Für ein angeregtes Molekül, das im Abstand $d \approx 100 \text{ \AA}$ eine Lebensdauer von $\tau = 0.1 \text{ s}$ besitzt, kann die Lebensdauer auf $\tau \approx 10^{-10} \text{ s}$ geändert werden, wenn sich das Molekül im Abstand von nur wenigen $\text{\AA}$ zur Metalloberfläche befindet /41/.

Anschaulich kann das so erklärt werden, daß das elektrische Nahfeld und das Induktionsfeld des schwingenden Dipols ins Metall eindringen und Elektronenströme induzieren. Diese Elek-

tronenströme werden aber dadurch gedämpft, daß die Metallelektronen an Phononen, Störstellen oder am Kristallpotential gestreut werden /35/.

Experimentell wurde von Kurcewska und Bässler /42/ in diesem Bereich für die Lebensdauer τ -d³ gefunden. In dieser Arbeit wurde die Lebensdauer von elektronisch angeregtem Anthrazen ($\hbar\Omega \approx 3\text{eV}$) in Abhängigkeit vom Abstand ($d > 20\text{\AA}$) zu einer Goldoberfläche untersucht.

Campion et al /43/ fanden bei abstandsabhängigen ($8 < d < 100\text{\AA}$) Messungen der Intensität I der Phosphoreszenz von angeregtem Pyrazin ($\hbar\Omega \approx 3\text{eV}$) über einer Nickeloberfläche $I \sim d^{-n}$, $n = 3.07 \pm 0.05$, was in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie steht.

Denn das Verhalten τ -d³ findet man auch durch theoretische Überlegungen /44/:

$$1/\tau = \mu^2 / (8\hbar d^3) \text{Im}\{(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)\} \quad (2.2)$$

In Gl.(2.2) beschreibt $\epsilon = \epsilon(\omega)$ die dielektrische Funktion des Metalls. Die Herleitung von Gl.(2.2) kann mit klassischer Elektrodynamik durchgeführt werden. Man löst hierfür die Maxwell-Gleichungen für einen schwingenden Dipol vor einer ideal ebenen unendlich ausgedehnten Metalloberfläche. Das Metall wird hierbei in einfacher Weise nach Drude durch eine dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ der folgenden Form beschrieben /44-46/:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + i\omega\delta) \quad (2.3)$$

Wobei ω_p die Plasmafrequenz der Metallelektronen ist und δ die inverse Relaxationszeit. Die Größe δ kann man auch schreiben als $\delta = v_F / l$, mit $v_F = \hbar k_F / m$. Dabei ist l die mittlere freie Weglänge, v_F bzw. k_F die Fermigeschwindigkeit bzw. die Fermiwellenzahl, ω_F die Fermifrequenz der Elektronen und m die Elektronenmasse. Für $\Omega \ll \omega_p$ ergibt sich dann /46/:

$$1/\tau = \mu^2 / (8\hbar d^3) \omega_F \Omega / (\omega_p k_F l \omega_p) \quad (2.4)$$

In einem Übersichtsartikel von Chance et al /47/ wird auf diese klassische Beschreibung des Problems ausführlich eingegangen. (Das analoge Problem, emittierender Radiosender vor leit-

ender Erdoberfläche, wurde 1909 zuerst von Sommerfeld /48,49/ gelöst; dabei wurden die Zenneckwellen theoretisch bewiesen.)

Durch die exakte (mit Ausnahme von Retardierungseffekten) klassisch-elektrodynamische Behandlung des Problems, kann man die strahlungsmäßig und die strahlungslos abgegebene Energie des Dipols trennen und so diese beiden Anteile auf die Lebensdauer untersuchen. Dabei wird auch das experimentelle Verhalten für den Bereich $d > c/\Omega$ (oszillierende Lebensdauer) qualitativ richtig wiedergegeben. Für kleinere Abstände gilt dann aber die bereits erwähnte Gl.(2.2). Ohne die Näherung $\Omega \ll \omega_p$ zeigt sich in Gl.(2.2) auch der Dämpfungsbeitrag der Oberflächenplasmonen /46/.

Denn in der durch Rechnung /47/ bestimmten (normierten) Energietransferrate b_T für den strahlungslosen Anteil zeigt sich eine Resonanzstruktur in Abhängigkeit von der Frequenz Ω des oszillierenden Dipols und von der Schwingungsfrequenz der Metallelekttronen ω_p .

$$b_T = \frac{\theta q}{4d^3} \operatorname{Im} \left| \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_1}{\epsilon(\omega) + \epsilon_1} \right|, \quad b_T = \frac{\beta}{d^3} \quad (2.5)$$

$$\beta = \frac{\theta q}{4} \operatorname{Im} \left| \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_1}{\epsilon(\omega) + \epsilon_1} \right| = \frac{\theta q}{4} \frac{2\delta\omega_p^2\epsilon_1}{(1+\epsilon_1)^2 \left[\left(\omega - \frac{\omega_p^2}{\omega} \right)^2 + \delta^2 \omega^2 \right] (1+\epsilon_1)}$$

Es ist q die normierte Dämpfungskonstante und θ ein Orientierungsparameter, wobei für einen zur Oberfläche senkrecht orientierten Dipol $\theta=3/2$ und für einen parallel orientierten Dipol $\theta=3/4$ gilt.

Die Resonanzstelle liegt bei $\Omega^2 = \omega^2 = \omega_p^2 (1 + \epsilon_1)$, d.h.:

$$\omega_{sp} = \omega_p (1 + \epsilon_1)^{-1/2} \quad (2.6)$$

Dies ist die Frequenz für die Oberflächen-Plasmonen; ϵ_1 ist die Dielektrizitätskonstante für das Medium in dem sich der Dipol befindet. ($\epsilon_1 = 1$ für Vakuum, $\epsilon_1 \neq 1$ ist wichtig für die Experimente mit Edelgasmatrizen oder die Langmuir-Blodgett Monolayer Technik). Für $\epsilon_1 = 1$ ergibt sich die bekannte Beziehung $\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{2}$ /45/.

(Anmerkung: durch die Vernachlässigung von Retardierungseffekten erhält man für die Oberflächenplasmonen keine Dispersion.)

Die Kopplung des Nahfeldes des oszillierenden Dipols an die Metallelektronen und der strahlungslose Energietransfer zur Anregung von Oberflächenplasmonen wurde schon früher von Philpott /50/ und Morawitz /51/ vorgeschlagen. Diese nicht-strahlungsmäßige Kopplung von angeregten Molekülen an Oberflächenplasmonen ist ein interessanter Effekt, da das Oberflächenplasmon eigentlich eine Schwingungsmode des elektromagnetischen Feldes der Metallelektronen ist, die bei einer perfekt ebenen Oberfläche normalerweise nicht direkt durch ein Photon angeregt werden kann, wegen der Energie- und Impulserhaltung. Auf einer rauhen Oberfläche kann die Anregung stattfinden /30,52/.

Durch die Resonanzstruktur der Energietransferrate b_T kann die Kopplung an Oberflächenplasmonen für ein angeregtes Molekül zu einem effektiven Zerfallskanal werden, wenn die Emissionsfrequenz in die Nähe der Oberflächenplasmonenfrequenz kommt. Dies kann experimentell gut mit einer Ag-Oberfläche nachgewiesen werden, da hier die Anregungsenergie für ein Oberflächenplasmon mit 3.85eV relativ niedrig ist /53-56/.

Die Plasmafrequenz bzw. die Frequenz der Oberflächenplasmonen liegt für die meisten Metalle im UV-Bereich (Al: $\hbar\omega_p=15.5\text{eV}$, $\hbar\omega_p=11.7\text{eV}$), sodaß die Anregungsenergie des Moleküls hoch sein muß, um ein Plasmon bzw. ein Oberflächenplasmon anzuregen.

In einer Arbeit von Brus /34'/ wird die Wechselwirkung von schwingungsangeregten Molekülen mit dielektrischen Festkörperoberflächen betrachtet und untersucht, wie sich der Energietransfer als Funktion vom Molekül-Oberflächenabstand sowie von der Anregungsenergie und der Art der Oberfläche verhält. Man beobachtet sowohl ein kurzreichweitiges resonantes Verhalten, wobei der Energietransfer dem bereits bekannten d^{-3} Gesetz folgt, und wofür die Ankopplung des IR-Dipols an das Oberflächenpolariton verantwortlich gemacht wird, sowie ein langreichweitiges nichtresonantes Verhalten ($d > 1\mu\text{m}$) das durch einen Energietransfer an lebensdauererweiterte Polaritonen bewirkt werden soll. Das Polariton ist ein gemeinsamer Anregungszustand von schwingender Oberfläche und dem elektromagnetischen Feld des angeregten Moleküls /34',45,57/. Auf einige Ergebnisse dieser Arbeit von Brus /34'/ wird in Abschnitt 2.4

nochmals eingegangen.

3) $1 \rightarrow d$ einige Å

In neueren quantenmechanischen Rechnungen haben Persson und Lang /58/ sowie Persson und Anderson /59/ gezeigt, daß es für sehr kleine Abstände einen weiteren wichtigen, nichtresonanten Zerfallskanal für das angeregte Teilchen geben kann, und zwar die Dämpfung durch Anregung von Elektron-Lochpaaren.

Ausgangspunkt für die quantenmechanische Rechnung zur Herleitung der Zerfallsrate $k=1/\tau$ ist, in 1. Ordnung Störungstheorie, die sogenannte "Goldene Regel":

$$1/\tau = 2\pi/\hbar \int dk' dk n_k (1-n_k) \langle k', \Phi_0 | H_{int} | k, \Phi_1 \rangle \delta(E_k' - E_k - \hbar\Omega) \quad (2.7)$$

Beim Zerfall des Moleküls vom angeregten Zustand Φ_1 in den Grundzustand Φ_0 wird ein Elektron im Zustand k innerhalb der Fermi-Kugel in einen Zustand k' ausserhalb der Fermi-Kugel angeregt. Man spricht von der Bildung eines Elektron-Loch Paares; k', k sind die Wellenfunktionen der Metallelektroden. Die Verteilungsfunktion der Elektronen wird durch n_k beschrieben. Der Operator $H_{int} = e\varphi_{ind}$ beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen mit dem durchs äußere Feld (d.h. durch das angeregte Molekül) induzierten, abgeschirmten Dipolpotential.

Die Anregung von Elektron-Loch Paaren verlangt die Erhaltung von Energie und Impuls. Man kann zwischen 3 "Quellen" unterscheiden die den notwendigen Impuls liefern /6/:

- a) im Bulk (im Volumen des Festkörpers) wird der Impuls durch Streuprozesse der Elektronen an Phononen oder Störstellen geliefert (Intra-Band Übergänge) oder durch Streuung am Kristallpotential (Inter-Band Übergänge);
- b) das Oberflächenpotential kann Impuls liefern;
- c) die räumliche Variierung des elektromagnetischen Feldes des angeregten Moleküls selbst kann Impuls liefern.

Die klassische Theorie berücksichtigt nur den Beitrag a). Für die Berücksichtigung von b) benötigt man eine dielektrische Funktion die im Oberflächenbereich stetig verläuft. Für c) muß eine nichtlokale Dielektrische Funktion verwendet werden.

In den Arbeiten von Persson et al /58,59/ werden die Beiträge von b) und c) mitberücksichtigt, indem zur Berechnung des

induzierten, abgeschirmten Dipolpotentials φ_{ind} eine nichtlokale Responsefunktion benutzt wird. Die Berechnung der Elektronenwellenfunktion erfolgt mittels Dichtefunktionaltheorie in selbstkonsistenter Weise im Lang-Kohn Modell.

Die Zerfallsrate setzt sich dann aus zwei Termen zusammen: $1/\tau = 1/\tau_b + 1/\tau_s$, wobei $1/\tau_b$ die Dämpfung des Dipols durch den Bulk beschreibt (Gl.(2.4)) und $1/\tau_s$ der Oberflächenbeitrag ist. Der Bulkbeitrag geht mit d^{-3} , wie der klassische Beitrag in Gl.(2.2) und (2.4). Der Oberflächenbeitrag geht aber mit d^{-4} , und nach /58,59/ gilt:

$$1/\tau_s = \mu^2 / (\hbar d^4 k_F) \Omega \alpha(r_s) \quad (2.8)$$

Mit $\alpha(r_s)$ als einer vom Elektronengasdichteparameter r_s abhängigen Funktion /59/. In /58,59/ wird diskutiert, warum $1/\tau_s$ ein Oberflächenbeitrag ist, denn nur Elektronen nahe der Oberfläche, mit einer hohen Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Metalloberfläche tragen zu diesem Term bei. Nur diese Elektronen haben eine Wellenfunktion, die relativ weit ins Vakuum hinaus reicht, und nur diese Elektronen können effektiv mit dem Dipolpotential wechselwirken.

Die Dämpfung durch Anregung von Elektron-Loch Paaren ($1/\tau_s$) geht mit $-d^{-4}$ im Gegensatz zur Dämpfung durch den Bulk ($1/\tau_b$) die $-d^{-3}$ geht (siehe Gl.(2.4)). Die Oberflächenbeiträge werden als nur für sehr kleine Abstände wichtig.

Bei Übergangsmetallen die eine hohe Zustandsdichte nahe der Fermienergie besitzen, ist für $\hbar\Omega$ von einigen eV, $k_F l \sim 1$, sodaß die Volumendämpfung selbst für kleinste Abstände dominiert. Andererseits ist bei Metallen die im "Freie Elektronen" Modell beschrieben werden können, wie z.B. Al, oder bei Edelmetallen $k_F l > 100$, sodaß hier die Dämpfung durch den Bulk weniger dominiert, und Oberflächenprozesse wichtiger sind /46/.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es für ein angeregtes Molekül auf oder in der Nähe einer Oberfläche, abhängig von den elektronischen Eigenschaften des Festkörpers (Metall, Halbleiter oder Isolator) und abhängig von der Anregungsenergie und vom Abstand des Moleküls zur Oberfläche, resonante und nicht-resonante Zerfallskanäle gibt, die neben der Phononenerzeugung im entsprechenden Fall berücksichtigt werden müssen.

2.4 Streuung angeregter Moleküle an Oberflächen

Wird ein angeregtes Molekül an einer Festkörperoberfläche gestreut, dann ist es interessant zu fragen, wie groß die Überlebenswahrscheinlichkeit für den angeregten Zustand beim Streuprozess ist, oder wo andererseits die Anregungsenergie des Moleküls verbleibt.

Außer über die Molekülinternen Zerfallskanäle, kann das Molekül seine Anregungsenergie auch auf den Festkörper übertragen. Die Energieübertragung findet nicht nur beim "direkten" Stoß mit der Oberfläche statt, sondern kann auch schon während der Annäherung über eine langreichweitige elektromagnetische Wechselwirkung statt finden, wie in Abschnitt 2.3 erläutert wurde. Da die Zerfallsrate stark abstandsabhängig ist, können viele Moleküle, verstärkt durch den Festkörper während des Flugs auf der Stoßtrajektorie zerfallen. Da diese Verstärkung bei kleinen Abständen um mehrere Größenordnungen zunehmen kann, stellt sich die Frage ob beim Streuprozess, d.h. beim Flug auf die Oberfläche zu und wieder weg, die abstandsabhängige Zerfallsrate so stark zum tragen kommt, daß nach der Streuung praktisch alle Moleküle zerfallen sind, oder ob auf Grund der (relativ hohen) Geschwindigkeit der ankommenden Moleküle und die dadurch bedingte kurze Flugzeit durch den effektiven Teil des Wechselwirkungspotentials die Verstärkung wenig beiträgt. Eine Modellrechnung liefert hierüber teilweise eine Aussage. Allerdings wird in der Rechnung nicht berücksichtigt, welchen Einfluß der "eigentliche" Stoßprozeß zwischen Molekül und Oberfläche auf den angeregten Molekülzustand hat. Eine Abschätzung dieses Beitrags steht noch aus.

Abbildung 2.7 zeigt die im Modell verwendeten Größen.

Modellannahmen:

1. Der Dipol wird zur Zeit $t=0$ im Abstand d von der Oberfläche polarisiert angeregt.
2. Er bewegt sich mit der Geschwindigkeit v auf die Oberfläche zu, während dieser Zeit findet ein durch das Metall verstärkter Zerfall statt.
3. Der Dipol erreicht einen minimalen Abstand d_{min} und wird danach elastisch oder inelastisch gestreut. Hierbei verliert

der Dipol nochmals einen (eventuell großen) Teil seiner Anregungsenergie. Dieser Beitrag kann sehr wichtig sein, wird aber in diesem Modell nicht berücksichtigt.

4. Nach der Streuung läuft der Dipol u.U. mit einer anderen Geschwindigkeit von der Oberfläche weg.

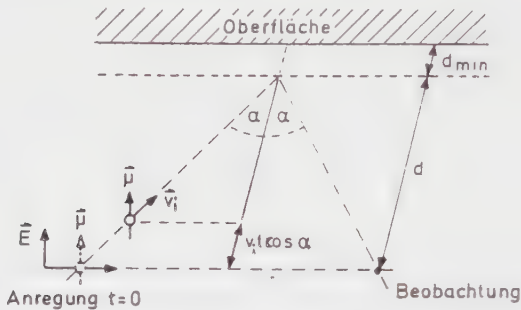


Abb.2.7: Skizze zur Modellrechnung

Bei einer elastischen Streuung ändert sich v nicht und die Bewegung von der Oberfläche weg, ist symmetrisch zur Annäherung. Es wird hier aber angenommen, daß die Geschwindigkeit vor der Streuung v_i und nach der Streuung v_z ist ($v_z \leq v_i$).

Die gesamte Zerfallsrate k setzt sich aus der "strahlenden" Rate $k_s = k_0$ und der abstands- bzw. dadurch auch zeitabhängigen "nichtstrahlenden" Rate k_{ns} zusammen: $k = k_s + k_{ns}$, mit $k_{ns} = (x_{min}/x)^3 k_{bulk}$ und k_{bulk} nach Gl.(2.4). In /46/ wird bei einem minimalen Abstand von $x_{min} \approx 1-2 \text{ \AA}$, für physisorbierten, elektronisch angeregten N_2 auf Al eine Lebensdauer von $\approx 5 \times 10^{-15} \text{ s}$ bestimmt; auf diese Werte von x_{min} und k_{bulk} wird hier bezug genommen.

Die Ausgangsgleichung ist: $dN_s^*/dt = -[k_s + k_{ns}(t)] \cdot N_s^*$. Die Zahl N_s^* der angeregten Moleküle im Abstand x von der Oberfläche ergibt dann, mit N_0 =Zahl der im Abstand d angeregten Moleküle:

$$N_s^* = N_0 \exp \left[-k_s \cos \alpha \left(\frac{d}{v_i} + \frac{x}{v_f} \right) - \frac{1}{2} \frac{x_{min}^3 k_{bulk}}{d_{min}^2 \cos \alpha} \left(\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_f} \right) \right] \quad (2.9)$$

Die Zahl der angeregten Moleküle N^* nach der gleichen Laufstrecke, aber ohne Oberfläche ergibt sich durch den ersten Exponentialterm in Gl.(2.9), d.h. mit $k_{bulk} = 0$. Das Verhältnis $P = N_s^*/N^*$ kann dann als die durch die Oberfläche verstärkte

Zerfallswahrscheinlichkeit interpretiert werden; es gilt:

$$P = \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{\chi_{\min}^3 k_{\text{bulk}}}{d_{\min}^2 \cos \alpha} \left(\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_f} \right) \right] \quad (2.10)$$

Diese Zerfallswahrscheinlichkeit kann mit experimentellen Werten verglichen werden. In Abschnitt 8.2 wird hierauf, mit den dann vorliegenden Meßergebnissen, nochmals eingegangen.

In der bereits zitierten Arbeit /34/ von Brus werden solche Abschätzungen, der "Simulation" eines Streuprozesses, für verschiedene schwingungsangeregte Moleküle und für verschiedene dielektrische Oberflächen durchgeführt. Die Ergebnisse stehen in der folgenden Tabelle /34/:

IR-Dipol: Oberfl.	CO 4.5µm	SO ₂ (ν ₁) 8.68µm	CH ₃ F(ν ₃) 9.54µm	C ₂ H ₂ (ν ₇) 10.53µm	SF ₆ (ν ₄) 16.2µm
Sb	5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻³	7x10 ⁻³	1x10 ⁻²	(b)
Cu	7x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁴	3x10 ⁻⁴
SiC(10.54µm)	(a)	3x10 ⁻³	1x10 ⁻²	1	7x10 ⁻³
αQuarz(8.5µm)	(a)	0.4	1x10 ⁻²	7x10 ⁻³	3x10 ⁻²
MgO(15.4µm)	(a)	(a)	(a)	(a)	1

Tab.2.1: Relaxationswahrscheinlichkeiten von IR-Dipolen bei der Streuung an Dielektrische Oberflächen.

Die Tabelle zeigt die über P berechneten Relaxationswahrscheinlichkeiten des elektromagnetischen Energietransfers während der Streuung an der entsprechenden Oberfläche. Für die 3 aufgeführten dielektrischen Oberflächen ist in Klammern die Wellenlänge des Oberflächenpolaritons angegeben. Ein (a) besagt, daß die Oberfläche nur gering absorbiert und P somit sehr klein ist; bei (b) sind die optischen Konstanten der Oberfläche nicht bekannt.

Liegt die Anregungsenergie sehr nahe an der Energie des Oberflächenpolaritons, dann ist die Zerfallswahrscheinlichkeit groß oder sogar 1. Die Deaktivierung des angeregten Moleküls über das elektromagnetische Feld ist somit unter entsprechenden Bedingungen ein wichtiger Beitrag, der neben der Phononenanregung dann mitberücksichtigt werden muß.

Eine ähnliche Abschätzung wurde von Wokaun et al /60/ durchgeführt. Für die Zerfallswahrscheinlichkeit eines Dipols beim Streuprozeß wird folgende Gleichung angegeben:

$$P = E/E_0 = \tau_0/\tau = 1/d \int_d^{d_{\min}} L(x)/L_0 dx \quad (2.11)$$

Hier ist E die Energie, τ die mittlere Lebensdauer und L die abgestrahlte Leistung des Dipols. In den Term $L(x)/L_0$ der von Lukoz und Kunz /61/ bestimmt wurde, gehen nur noch die optischen Eigenschaften (n, k) der streuenden Oberfläche ein. Illustrativ ist die Betrachtung der Beiträge einzelner Flugstrecken $z_1 \rightarrow z_j$ zur abgestrahlten Leistung des Dipols, hierfür gilt:

$$\Delta z_1 \rightarrow z_j (E/E_0) = 1/d \int_{z_1}^{z_j} L(x)/L_0 dx \quad (2.12)$$

Als Beispiel werden die Metalle Gold (schwache Dämpfung) und Platin (starke Dämpfung) betrachtet. Für den komplexen Brechungsindex gilt:

$$\text{Au: } \hat{n} = n + ik = 0.211 + i3.241 \quad (\lambda=600\text{nm})$$

$$\text{Pt: } \hat{n} = n + ik = 2.630 + i3.540 \quad (\lambda=589\text{nm})$$

Es kann dann folgende Tabelle angegeben werden /60/, wobei für $d=1\text{cm}$ angenommen wurde; $\parallel, \perp$ unterscheiden den parallel oder senkrecht orientierten Dipol.

$z_1 \rightarrow z_j$ (nm)	$\Delta z_1 \rightarrow z_j (E/E_0)$			
	Au $_{\parallel}$	Au $_{\perp}$	Pt $_{\parallel}$	Pt $_{\perp}$
0.1 - 0.15	7.1×10^{-3}	1.41×10^{-2}	2.26×10^{-2}	4.51×10^{-2}
0.15 - 0.2	2.3×10^{-3}	4.6×10^{-3}	7.4×10^{-3}	1.47×10^{-2}
0.2 - 0.3	1.6×10^{-3}	3.2×10^{-3}	5.1×10^{-3}	1.03×10^{-2}
0.3 - 25.0	1.3×10^{-3}	2.7×10^{-3}	4.6×10^{-3}	9.2×10^{-3}
25.0 - 1cm	1	1	1	1
(nur Annäherung)	$\Sigma=1.0123$ $\approx 1.23\%$			$\Sigma=1.079$ $\approx 8\%$

Tab.2.2: Relaxationswahrscheinlichkeit eines Dipols ($\lambda_E \approx 600\text{nm}$) bei der Streuung an Au oder Pt.

Diese Rechnungen zeigen, daß die klassische elektromagnetische

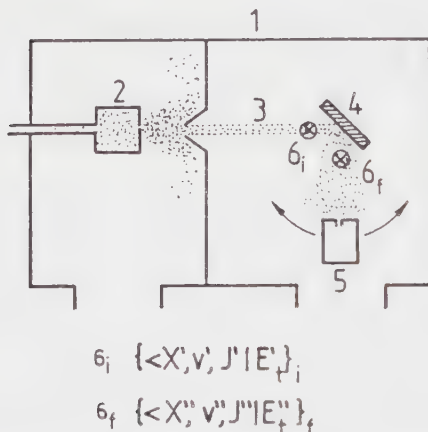
Wechselwirkung eines angeregten Atoms oder Moleküls (im klassischen Punkt-Dipol Modell) mit der Oberfläche in einem Streuexperiment, im nichtresonanten Fall (d.h. $\hbar\Omega \neq \omega_p, \omega_{-p}$) keine drastische Veränderung der Lebensdauer bzw. der Zerfallsrate verursacht. Für den Fall des senkrecht orientierten Dipols auf Pt wird die abgestrahlte Leistung total um $\approx 16\%$ erhöht (Annahme: $v_1 = v_2$). Der Grund liegt hier darin, daß der für die Wechselwirkung interessante Bereich ($x < 25\text{nm}$) nur einen kleinen Bruchteil der gesamten Flugstrecke ausmacht.

Nicht diskutiert wird die Änderung der elektronischen Wellenfunktion des angeregten Teilchens während der "eigentlichen Kollision". Dies hängt von der Natur des angeregten Zustandes ab. Es könnte sein daß die Kollision den Hauptbeitrag zum Zerfall liefert und die Zerfallsrate um einige Größenordnungen erhöhen könnte.

Mit schwingungsangeregten NO-Molekülen ($v=1$) wurden von Zacharias und Mieswich et al /62-64/ Streuexperimente an unterschiedlich präparierten LiF-Oberflächen und an einer Silber-Oberfläche durchgeführt. Während in /62/ bei der Streuung an einer polierten LiF-Oberfläche nur eine sehr kleine Überlebenswahrscheinlichkeit ($< 1\%$) gefunden wurde, konnten in /63/ bei der Streuung an einer LiF(100)-Spaltfläche sehr hohe Überlebenswahrscheinlichkeiten ($\approx 90\%$) gemessen werden. Dieser drastische Unterschied wird von den Autoren so gedeutet, daß bei der Streuung an der polierten LiF-Oberfläche, Rauigkeiten die Überlebenswahrscheinlichkeit extrem verringern. Auch sehr hohe Überlebenswahrscheinlichkeiten von $\approx 90\%$ für NO in $v=1$, ergaben sich nach der Streuung an einer Ag(111)-Oberfläche /64/. In dieser Arbeit wird auch auf eine Abschätzung hingewiesen, über den Beitrag der Dämpfung durch die Anregung von Elektron-Loch Paaren, der aber im Fall NO/Ag nur etwa 1% ausmachen sollte. Ebenfalls sehr große Überlebenswahrscheinlichkeiten fanden Vach et al /31/ bei der Streuung von NO ($v=1$) an Graphit. Bei einer Oberflächentemperatur von $T_s = 300\text{K}$ ist die Wahrscheinlichkeit $\approx 85\%$, bei $T_s = 600\text{K}$ ist sie sogar $\approx 95\%$, bedingt durch die kürzere Verweildauer im Oberflächenpotential bei höherer Oberflächentemperatur.

2.5 Anmerkungen zur Molekularstrahltheorie

Der Aufbau eines Experiments zur Streuung von Teilchen, wie Atomen oder Molekülen an Festkörperoberflächen ist im Prinzip immer so aufgebaut, wie das in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt ist. Ein aus einer Quelle austretender Teilchenstrahl oder -Puls, wird kollimiert und danach an der Oberfläche gestreut und untersucht.



- 1 Vakuumkammer
- 2 Teilchenquelle
- 3 kollimierter Strahl
- 4 Probe
- 5 Detektor(en)
- 6 Bereiche (⊗) die z.B. bei Experimenten mit Lasern zur Präparation und zum Nachweis der Teilchen dienen

Abb.2.8: Typischer Aufbau eines Streuexperiments

Als Teilchenquelle dienen dazu meist Atom- oder Moleküldüsenstrahlen. Strahlen hoher Teilchendichte werden dadurch erzeugt, daß man ein Gas aus einem (Hoch-) Druckreservoir durch eine kleine Düse, meistens ein kurzer zylindrischer Kanal, ins Vakuum expandieren läßt.

In der Strömungslehre kann man für das Ausströmen eines Gases aus einer Öffnung in ein Gebiet niedrigen Drucks zwei Grenzfälle betrachten, die man durch die sogenannte Knudsenzahl K_n unterscheidet /65/. K_n ist das Verhältnis von freier Weglänge l im Düsenkanal, zum Düsenöffnungsdurchmesser d_0 ; d ist der Moleküldurchmesser.

$$K_n = l/d_0 = (\sqrt{2}^3 n m d^2 d_0)^{-1} \quad (2.13)$$

Im Fall $K_n \gg 1$ spricht man von effusiver Strömung. Die Teilchen haben keine Wechselwirkung untereinander beim Ausströmen. Die thermodynamischen Eigenschaften, die das Gas im Reservoir hat, bleiben beim Ausströmen erhalten. Im folgenden soll der andere Grenzfall $K_n \ll 1$ betrachtet werden (dieser Fall war bei den Experimenten immer erfüllt.) Die Teilchen ändern durch häufige Stöße beim Ausströmen ihre thermodynamischen Eigenschaften. Hat man keine effusive Molekül-Quelle, sondern einen Moleküldüsenstrahl (gepulst oder im kontinuierlichen Betrieb), dann relaxieren die verschiedenen molekularen Freiheitsgrade bei der Expansion unterschiedlich /66,67/, wie dies in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt ist.

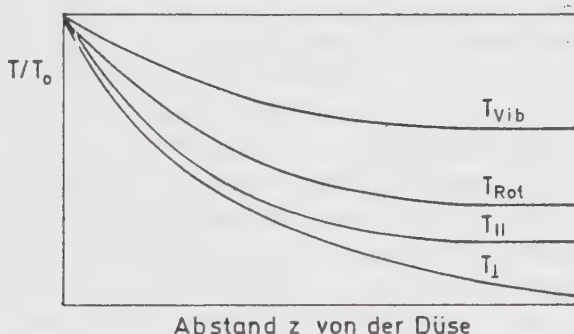


Abb.2.9: Schematischer Verlauf der "Temperaturen" in einem Molekülstrahl als Funktion des Abstands z zur Düse. $T_{||}$, $T_{\perp}$ ist die Translationstemperatur parallel bzw. senkrecht zum Strahl. T_{rot} , T_{vib} ist die Rotations- bzw Vibrationstemperatur.

In Düsenstrahlen lassen sich nicht nur höhere Teilchenflüsse als in effusiven Quellen erreichen, sondern durch die Umsetzung von molekülinterner Energie und ungeordneter statistischer Bewegung bei der Expansion in gerichtete Bewegung, ergibt sich eine schmalere Geschwindigkeitsverteilung und die Moleküle besetzen auch nur noch wenige niedrige Rotations- und Schwingungszustände. Dadurch ergeben sich einfachere Verhältnisse, was sich vor allem für die Spektroskopie als vorteilhaft erweist, da Spektren weniger Linien zeigen /66/.

In Experimenten mit solchen Molekülstrahlen, insbesondere bei Streuexperimenten, ist es wichtig, daß möglichst alle Strahlparameter, wie Teilchendichte, Geschwindigkeitsverteilung oder die Temperaturen bzw. die besetzten Zustände bekannt sind. Sehr von Vorteil wäre es, alle diese Größen sowohl vor als auch nach dem Streuprozeß möglichst genau zu kennen. Am besten ist es natürlich, wenn diese Größen vor und nach der Wechselwirkung mit der Oberfläche gemessen werden können. Da dies aber nicht immer möglich ist, wie im vorliegenden Fall, kann man versuchen einige dieser Größen (rechnerisch) abzuschätzen. Für die vorliegenden Experimente ist es wichtig, die Strahlparameter vor der Streuung im Bereich hinter dem Skimmer (in der Kollimatorkammer) bzw. in der Streukammer zu kennen, d.h. im freien molekularen Bereich des Strahls.

Die thermodynamischen Größen sind hier, hinter dem sogenannten "Freeze-In-Point" eingefroren und ändern sich nicht mehr, da praktisch keine Stöße mehr stattfinden. (Der Freeze-In-Point, den es in Wirklichkeit nicht gibt, wird per Definition festgelegt, an der Stelle im Strahl, wo Stöße entsprechend unwahrscheinlich werden.) Nur noch die Teilchendichte bzw. der Strahläquivalentdruck nehmen ab, auf Grund der Strahldivergenz und durch das Auseinanderlaufen wegen der Geschwindigkeitsverteilung.

Im Folgenden werden nun einige wichtige Gleichungen zur Abschätzung von Molekularstrahlgrößen angegeben, soweit sie für die vorliegende Arbeit wichtig sind. Auf eine ausführliche Diskussion dieser Gleichungen wird nicht näher eingegangen, da es hierzu genügend Literatur gibt. Stellvertretend wird hier nur auf die Reihe "Rarefied Gas Dynamics" /68/ hingewiesen, in der man fast alles zum Thema Atom- und Molekülstrahlen findet. Besonders erwähnt werden sollte noch ein Übersichtsartikel von Anderson /69/, wo alle wichtigen Punkte von Atom- und Molekülstrahlen angesprochen werden.

Es ist allerdings anzumerken, daß es verhältnismäßig wenig Literatur gibt, über die Theorie von gepulsten Düsenstrahlen, vor allem auch wenn es sich um geseedete Molekülstrahlen handelt, mit vielatomigen Molekülen. Hingegen werden gepulste Düsenstrahlen oft in Experimenten angewandt.

In einer Arbeit von Andresen et al /70/ wird über Messungen zur Charakterisierung von gepulsten Düsenstrahlen aus Edel-

gasen, NO sowie N₂ berichtet, die mit einer, wie hier verwendeten, piezoelektrischen Düse erzeugt wurden. Dabei ergab sich, daß die Ergebnisse die mit dem gepulsten Strahl erzielt wurden, gut mit denen eines kontinuierlich betriebenen Strahls übereinstimmten, und somit die Beziehungen zur Beschreibung eines kontinuierlichen Strahls auch für die Beschreibung gepulster Strahlen angewendet werden können.

Ein Molekularstrahl kann durch Angabe der ortsabhängigen thermodynamischen Parameter Druck p , Teilchendichte n und Strahltemperatur(en) T sowie durch die Strömungsgeschwindigkeit u und die Geschwindigkeitsverteilung f beschrieben werden. In einem gepulsten Strahl sind diese Größen noch zeitabhängig. Für eine exakte Lösung müßte man die Navier-Stokes Gleichung lösen, eine nichtlineare partielle Differentialgleichung. Eine geschlossene Lösung ist unter den gegebenen Randbedingungen nicht möglich, und man ist auf Vereinfachungen angewiesen. Durch die Vernachlässigung der Viskosität sowie von Rotations-terminen wird aus der Navier-Stokes Gleichung die Euler-Gleichung. Diese ist aber auch noch nichtlinear und zeitabhängig. Für die Beschreibung eines gepulsten Molekularstrahls macht man nun eine einschneidende Vereinfachung, was aber nach /70/ unter bestimmten Voraussetzungen möglich ist. Man vernachlässigt die partielle Zeitableitung und sagt, daß der gepulste Strahl bei genügend langer Öffnungsdauer der Düse und gleichen Stagnationsbedingungen (thermodynamischen Größen im Reservoir) durch die Gleichungen für einen kontinuierlichen Strahl (stationäre Strömung) beschrieben werden kann.

Saenger /71/ und Saenger und Fenn /72/ haben die minimale Öffnungsdauer t_{min} abgeschätzt, während der die Düse geöffnet sein muß, um im gepulsten Strahl die gleichen Bedingungen zu erhalten, wie im kontinuierlichen Strahl. Für einen reinen Argon-Strahl mit $p_0=2\text{bar}$ Reservoirdruck ist $t_{min}\approx 15\mu\text{s}$, für einen reinen Helium-Strahl mit $p_0=2\text{bar}$ gilt $t_{min}\approx 4\mu\text{s}$.

Da die hier verwendete Düse bei einem Öffnungsspannungspuls von $150\mu\text{s}$ Dauer eine Offenzeit von ungefähr $50\text{--}80\mu\text{s}$ hat, können die Gleichungen für einen kontinuierlichen Strahl angewendet werden.

Die Molekularstrahltheorie bietet Konzepte an, alle wichtigen Größen durch ab initio Rechnungen zu bestimmen. Dies gilt auch für die Rotations- und Vibrations-Temperatur (T_{rot}, T_{vib}). Nach

Quah /73/ oder Knuth /74/ oder mit dem Landau-Teller Modell /75/ können T_{rot} und T_{vib} berechnet werden, jedoch ist dies für Gasgemische problematisch und schwierig, weshalb hier auf eine entsprechende Rechnung verzichtet wird. T_{rot} und T_{vib} werden hier über andere, gemessene Größen abgeschätzt.

Nach Kantrowitz und Grey /76/ wird der freie molekulare Strahl erreicht, wenn der "Skimmer" im, oder hinter dem Freeze-In-Point liegt. (Der Skimmer oder Abschäler dient zur Kollimierung des Strahls, und ist zur Vermeidung der störenden Rückstreuung von Molekülen in den Strahl meist konisch oder hyperbolisch geformt). Die Geschwindigkeitsverteilung f ist dann gegeben durch eine Maxwell-Boltzmann Verteilung mit überlagerter Strömungsgeschwindigkeit u und mit der Strahltemperatur $T_{\parallel}$:

$$f(v) = C v^2 \exp(-m(v-u)^2/2k_B T_{\parallel}) \quad (2.14)$$

$T_{\parallel}$ ist die (Parallel-) Translationstemperatur im mit u mitbewegten Strahlsystem; $C = 4\pi(2\pi k_B T_{\parallel}/m)^{-3/2}$ ist eine Normierungskonstante. Wird eine große Strömungsgeschwindigkeit erreicht, dann wird auch die Geschwindigkeitsverteilung sehr schmal werden, und $T_{\parallel}$ wird entsprechend klein sein. Sind die Größen $T_{\parallel}$ und u sowie die Teilchendichte n vor dem Skimmer bekannt, kann der Teilchenfluß durch den Skimmer berechnet werden und damit auch die Teilchendichte in allen wichtigen Positionen auf der Strahlachse hinter dem Skimmer.

In den Experimenten mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und SO_2 wurde immer mit geseedeten Molekülstrahlen gearbeitet, d.h. mit einem Edelgas/Molekül-Gemisch. Bei nicht zu großer Molekülkonzentration können Wechselwirkungen zwischen den Molekülen vernachlässigt werden, und in 1. Näherung kann das Gemisch durch die mit dem Konzentrationsverhältnis gewichteten mittleren Größen $\langle G \rangle$ beschrieben werden. Mit dem Edelgasanteil N^E und dem Molekülanteil N^M gilt: $\langle G \rangle = N^E G^E / (N + N^M G^M / N)$, mit $N = N^E + N^M = N_A$.

Während jedem Zeitpunkt der adiabatischen, isenthalpen Expansion gilt an jedem Ort im Expansionsgebiet der Energieerhaltungssatz. Die folgende Betrachtung soll für ein Gasgemisch durchgeführt werden;

$$\langle U_0 \rangle + \langle p_0 V_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle M u_0^2 \rangle = \langle U_1 \rangle + \langle p_1 V_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle M u_1^2 \rangle \quad (2.15)$$

Die mit 0,1 indizierten Größen beziehen sich auf das Reservoir bzw. auf den Strahl. Im Reservoir herrscht thermisches Gleichgewicht, d.h. es gibt keine gemeinsame Vorzugsgeschwindigkeit, somit ist $u_0=0$.

Für die gesamte Kompressionsarbeit im Reservoir gilt, unter der Annahme der Anwendbarkeit der idealen Gasgleichung, für $\langle p_0 V_0 \rangle = N k_B T_0$; die innere Energie $\langle U_0 \rangle$ wird aufgeteilt in den Edelgasanteil, der sich in guter Näherung mit $u_0^E = 3/2 k_B T_0$ (pro Atom) beschreiben läßt, und in den Molekülanteil u_0^M , für den die Beiträge der einzelnen Freiheitsgrade berücksichtigt werden müssen:

$$\begin{aligned} u_0^M &= 3/2 k_B T_0 + u_{0, \text{rot}} + u_{0, \text{vib}} = \int_0^{T_0} C_v(T) dT \\ &= 3/2 k_B T_0 + \int_0^{T_0} C_v^{\text{rot}}(T) dT + \int_0^{T_0} C_v^{\text{vib}}(T) dT \end{aligned} \quad (2.16)$$

Eine entsprechende Aufteilung wird für die rechte Seite der Energiebilanzgleichung durchgeführt, wobei allerdings einige weitere Zusatzannahmen gemacht werden müssen. Es wird angenommen, daß die Edelgasatome und die Moleküle die gleiche Strömungsgeschwindigkeit u_1 besitzen, und man dann für $\frac{1}{2} \langle M u_1^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle M \rangle u_1^2$ schreiben kann. D.h. ein eventuell vorhandener "Velocity Slip" bleibt unberücksichtigt, ebenso wie Effekte durch Clusterbildung oder Massenseparation, die in Molekülstrahlen aus Gasgemischen auftreten können /69/.

Für $\langle p_1 V_1 \rangle$ im Strahl gilt /77/: $\langle p_1 V_1 \rangle = N k_B T_1$ und man erhält dann aus Gl.(2.15) bzw. Gl.(2.16):

$$\begin{aligned} N^E 3/2 k_B T_0 + N^M (3/2 k_B T_0 + u_{0, \text{rot}} + u_{0, \text{vib}}) + N k_B T_0 \\ = N^E 3/2 k_B T_1 + N^M (3/2 k_B T_1 + \int_0^{T_{R,1}} C_v(T) dT + \int_0^{T_{v,1}} C_v(T) dT) + N k_B T_1 + 1/2 \langle m \rangle u_1^2 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Für die Rotations- und Vibrationsbeiträge der Moleküle kann man verschiedene Ausdrücke verwenden, je nach dem Modell zur Beschreibung des Molekülgases. Nach der klassischen statistischen Thermodynamik gilt für ein Molekül $u_{\text{rot}} = 3/2 k_B T$ und für

$u_{vib} = f/2k_B T$, mit f als der Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade. In einem exakten quantenmechanischen Modell muß u_{rot} und u_{vib} über die Zustandssumme bestimmt werden. Für den Rotations- und Vibrationsanteil zur inneren Energie können aber auch die experimentellen Werte für die Spezifische Wärme c_p bzw. c_v aus der Literatur verwendet werden.

Da alle Größen im Reservoir bekannt sind, und $T_{||}$, $T_{\perp}$ sowie u_1 aus den Messungen abgeschätzt werden können, kann man über Gl. (2.17) den Gesamtbeitrag der Rotations- und Vibrationsenergie pro Molekül im Strahl abschätzen und somit eine Information über die molekülinterne Temperatur erhalten. Eine solche Abschätzung wird in Abschnitt 4.2 mit den experimentell ermittelten Größen $T_{||}$, $T_{\perp}$ und u_1 durchgeführt.

In den durchgeführten Experimenten wurden auch noch reine Edelgasatomstrahlen verwendet. Hierfür, sowie für einatomige Gase vereinfacht sich die Energiebilanzgleichung (2.15) zu:

$$c_p T_o = c_p T + \frac{1}{2} m u_1^2 \quad (2.18)$$

Für die Spezifischen Wärmen gilt nach klassischer statistischer Thermodynamik: $c_p = c_v + k_B$, $c_v = k_B f_{tot}/2$, f_{tot} ist die Zahl der gesamten Freiheitsgrade; für einatomige Gase gilt $f_{tot} = 3$; m ist die Masse.

Durch die Einführung der Machzahl M , dem Verhältnis aus Schallgeschwindigkeit $c = \sqrt{\kappa k_B T / m}$ und Strömungsgeschwindigkeit u ,

$$M = u/c = \left(\frac{u^2 m}{\kappa k_B T} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

können viele Beziehungen vereinfacht werden; es ist $\kappa = c_p/c_v$ der Adiabatenkoeffizient. Aus Gleichung (2.18) und (2.15) erhält man mit $c_p = c_v + k_B$, bzw. mit $1 = 1/\kappa + k_B/c_p$,

$$T = T_o \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2 \right)^{-1} \quad (2.20)$$

$$u = (2c_p/m)^{1/2} (T_o - T)^{1/2} \quad (2.21)$$

Mit Hilfe der Adiabatengleichung $p_o/p = (n_o/n)^\kappa = (T_o/T)^{\kappa/(\kappa-1)}$

kann über Gl. (2.20) auch der Druck p im Strahl ("Strahläquivalentdruck") und die Teilchendichte n bestimmt werden.

$$p = p_0 \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)^{-\kappa/(\kappa-1)} \quad (2.22)$$

$$n = n_0 \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)^{-1/(\kappa-1)} \quad (2.23)$$

Durch die Verwendung einer ortsabhängigen Machzahl $M(x)$ nach Ashkenas und Sherman /78/, können Druck, Temperatur und Teilchendichte für jeden Punkt x im Strahl, in der Nähe der Strahlachse, bestimmt werden.

$$M(x) = A \left(\frac{x-x_0}{d_0}\right)^{\kappa-1} - 1/2 \left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1}\right) \left(A \left(\frac{x-x_0}{d_0}\right)^{\kappa-1}\right)^{\kappa-1} \quad (2.24)$$

Die Parameter A und x_0 sind abhängig von κ und werden in /78/ angegeben. Sie wurden teils aus Messungen teils aus theoretischen Berechnungen gewonnen. Gl.(2.24) ist gültig für Abstände $x/d_0 > 3$. Für Gase mit $\kappa = 1.67$ (Edelgase: $\kappa = 1.666\dots$) gilt nach /78/: $x_0/d_0 = 0.075$ und $A = 3.26$.

Da mit größer werdendem Abstand x von der Düse die Dichte im Strahl rasch abfällt, kommt es zu immer weniger Stößen der Gasteilchen untereinander. Dadurch sind die Voraussetzungen für eine hydrodynamische Strömung nicht mehr gültig. Die hydrodynamische Strömung geht in die freie molekulare Bewegung über. Obwohl dieser Übergang nicht plötzlich erfolgt, wird trotzdem der Freeze-In-Point x_F definiert. (Für ein Molekül mit inneren Freiheitsgraden, müßte man streng genommen für jeden Freiheitsgrad getrennt einen Freeze-In-Point bestimmen.) Dieser Punkt wird so gewählt, daß ab hier eine Zustandsänderung für ein Teilchen durch Stöße mit anderen Teilchen sehr unwahrscheinlich wird. Der Ort des Einfrierens x_F sei so gekennzeichnet, daß etwa 86% ($1/e^2$) aller Teilchen keine Stöße mehr erleiden. Für große Abstände von der Düse, d.h. für $d_0 \ll x < x_F$ vereinfacht sich Gl.(2.24) zu,

$$M(x) \approx A(x/d_0)^{\kappa-1} \quad (2.25)$$

Mit der Zahl der Stöße Z , die auf dem Weg von $\tilde{x} = 0$ bis $\tilde{x} = x$ stattfinden,

$$Z = \sqrt{2\pi\sigma\epsilon} \sqrt{\frac{8}{\pi\kappa^3}} \int_0^{\infty} \frac{n(\tilde{x})}{M(\tilde{x})} d\tilde{x} \quad (2.26)$$

und durch Verwendung einer Stoßeffektivität $\epsilon < 1$ ($\epsilon = 0.25$ für Ar und $\epsilon = 0.113$ für He), die den gaskinetischen Stoßquerschnitt auf einen effektiven Stoßquerschnitt reduziert, da nicht jeder Stoß eine Zustandsänderung bewirkt, erhält man für x_F :

$$x = d_0 \left(e^2 \sqrt{\frac{8}{\pi\kappa^3}} \left(\frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} A^{\frac{1+\kappa}{1-\kappa}} \epsilon \kappa_n^{-1} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \quad (2.27)$$

Nach dem Freeze-In-Point ändert sich die Strömungsgeschwindigkeit u und die Strahltemperatur T nicht mehr. Die Teilchendichte n bzw. p nimmt noch auf Grund der Strahldivergenz und der Geschwindigkeitsverteilung ab. Aus Gl.(2.25) und Gl.(2.27) kann man nun die End-Machzahl M^* bestimmen. Für $\kappa = 5/3$, $A = 3.26$ ergibt sich:

$$M^* = 1.87 \epsilon^{(\kappa-1)/\kappa} \kappa_n^{-(\kappa-1)/\kappa} = 1.87 \epsilon^{0.4} \kappa_n^{-0.4} \quad (2.28)$$

In der Literatur /79/ findet man die Gleichung:

$$M^* = 2.03 \epsilon^{(\kappa-1)/\kappa} \kappa_n^{-(\kappa-1)/\kappa} = 2.03 \epsilon^{0.4} \kappa_n^{-0.4} \quad (2.29)$$

Über die End-Machzahl können nun für den für die Experimente wichtigen Bereich im Strahl hinterm Skimmer, die Strahlparameter u , n , p und T bestimmt werden. Für die in den Experimenten auch verwendeten reinen Edelgasatomstrahlen, gelten obige Beziehungen; die Strahlparameter für die geseedeten Molekülstrahlen, kann man abschätzen, wenn man in diesen Beziehungen für alle entsprechenden Größen die gewichteten mittleren Größen verwendet.

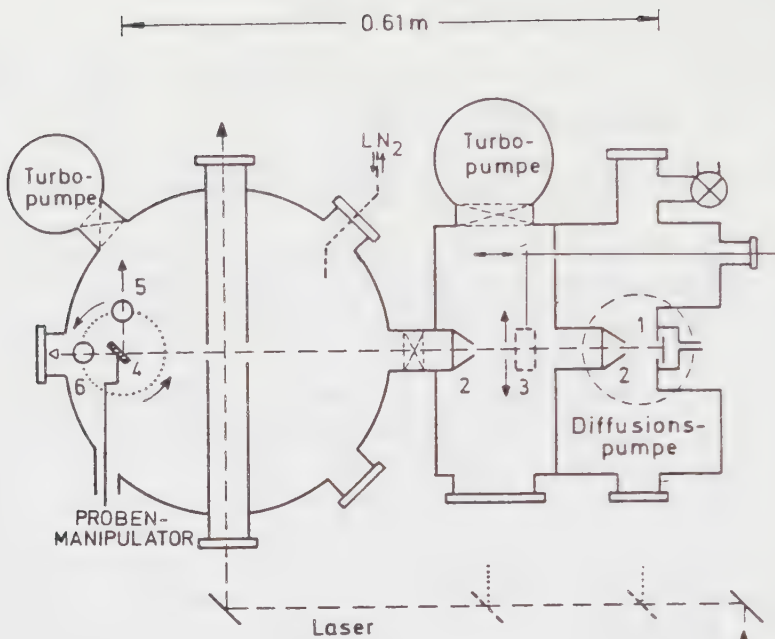
3. Experimenteller Aufbau

3.1 Molekularstrahlapparatur, Streukammer, Vakuumsystem

Abbildung 3.1 auf der folgenden Seite gibt einen groben Überblick über die Apparatur und deren ungefähre Größe. Details werden im folgenden näher beschrieben und durch weitere Abbildungen erläutert.

In der ersten Aufbau- und Meßphase des Experiments sollte versucht werden, Streuexperimente an nichtdefinierten Oberflächen durchzuführen. Nichtdefiniert heißt in diesem Zusammenhang, daß keine Einkristalloberflächen nach aufwendiger Reinigung, mit Reinheits- und Strukturkontrolle im UHV verwendet werden sollten. Die in diesen Experimenten benutzten Oberflächen werden in Abschnitt 3.4 beschrieben. Durch die Verwendung von nichtdefinierten Oberflächen im Hochvakuum sind die experimentellen Bedingungen vergleichbar mit denen der Zellenexperimente und stehen somit auch technischen Fragestellungen näher. Mit den in der Einleitung erwähnten metall-organischen Verbindungen sind in vorangegangenen Zellenexperimenten /15,80,81/ schon viele wichtige Ergebnisse zur Photochemie und zu Abscheideprozessen dieser Verbindungen gewonnen worden. Außerdem war zu erwarten, daß durch die Verwendung dieser metall-organischen Verbindungen reaktive Streuprozesse stattfinden und Abscheidungen entstehen, d.h. eine anfänglich wohldefinierte Oberfläche würde während des Experiments ihre Eigenschaften ändern. Deshalb wurde zunächst bewußt auf eine herkömmliche, UHV-mäßige Probenpräparation und Oberflächenanalytik verzichtet und die Streukammer im Gegensatz zu sonst üblichen Streuapparaturen nicht als UHV-System ausgelegt.

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus zwei Hauptkomponenten, dem Apparaturteil zur Erzeugung und Charakterisierung des Molekularstrahls mit dem Gaseinlass-System, sowie der anderen Komponente, der Streukammer. Der Molekularstrahlrezipient enthält eine differentiell gepumpte Kammer. Die Düsenkammer wird durch eine Öldiffusionspumpe mit einer Saugleistung von 3000 l/s (für Luft) gepumpt. Die daran anschließende Kollimatorkammer wird durch eine Turbomolekularpumpe (Saugleistung



- 1 Düse, 2 Skimmer, 3 FIG u. Kalorimeter, 4 Probe, 5,6 Quadrupolmassenspektrometer u. optischer Detektor
5 Streuposition, 6 Referenzposition

Abb.3.1: Schematische Darstellung der Molekularstrahlapparatur und der Streukammer

360 l/s) gepumpt. Der Turbopumpe vorgeschaltet ist eine Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff (LN_2) betrieben wird. An ihrer Kaltfläche wird das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gas aus dem Molekularstrahl kondensiert, um nicht unkontrolliert abgepumpt zu werden, denn $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ist giftig. Nachdem einige Zeit mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gearbeitet wurde, erfolgte eine chemische Analyse der Pumpenöle. Dabei konnte im Öl der Diffusionspumpe nur Nickel nachgewiesen werden. In der Vorpumpe der Diffusionspumpe, sowie in den beiden Vorpumpen der Turbopumpen, ließ sich kein Nickel nachweisen. Man kann davon ausgehen, daß das meiste $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im heißen Öl (700 K) der Diffusionspumpe zerfällt und unschädlich wird. Das restliche $\text{Ni}(\text{CO})_4$ wird an den Kühlfallen kondensiert, die man an gesicherter Stelle wieder "auftauen" läßt.

Der Vakuumdruck wird in jeder Kammer separat mit einem Ionisationsmanometer kontrolliert. Die beiden Kammern sind durch einen Abschäler, einen sogenannten Skimmer (Firma Beam Dynamics, Öffnungsdurchmesser 0.53mm) miteinander verbunden. Der hyperbolisch geformte Skimmer, der den Strahl kollimiert, ist auf einem speziellen Manipulator montiert und kann zur Justierung sowohl in der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung als auch in Strahlrichtung selbst in seiner Position geändert werden. In der Kollimatorkammer befindet sich ein "schnelles" Ionisationsmanometer, kurz mit FIG (Fast Ionisation Gauge, Firma Beam Dynamics) bezeichnet. Es dient zum Nachweis des gepulsten Molekularstrahls. Basierend auf dem Prinzip einer herkömmlichen Bayard-Alpert Ionisationsvakuum-Meßröhre erlaubt das FIG durch seine spezielle Elektrodenanordnung und -abmessung und durch die Verwendung einer Verstärkerschaltung direkt am Ionenkollektor die Messung von schnellen Druck- bzw Teilchendichteänderungen. Durch die am Ionenkollektor integrierte Verstärker-Elektronik und durch den kleinen Durchmesser (2.5mm) des Gitters ist das FIG gut geeignet für den Nachweis gepulster Molekularstrahlen, da man damit eine Zeitauflösung von unter 1µs erreicht und somit gut Flugzeitverteilungen messen kann. Die Empfindlichkeit des FIG beträgt bei den verwendeten Betriebsparametern (300µA Emissionsstrom und einer effektiven Gitterspannung von 155V), laut Hersteller, für reines Argon $1 \times 10^5 \text{ VTorr}^{-1} \text{mA}^{-1}$. Für das hier verwendete FIG, konnte bei einem Emissionsstrom von 300µA der Wert $1.1 \times 10^5 \text{ VTorr}^{-1} \text{mA}^{-1}$ gemessen werden. Der (statische) Argondruck war $p = 4.03 \times 10^{-5}$

mbar, bei $T=300\text{K}$. Damit läßt sich über das FIG-Signal (in V) direkt eine Teilchendichte bestimmen ($n(\text{cm}^{-3})=\text{Sig}(V)\times 5.53\times 10^{12}$). Mittels einer O-Ring gedichteten Dreh-Schiebe-Durchführung kann die Position des FIG parallel zur Strahlrichtung geändert werden, was die Messung der Molekularstrahlggeschwindigkeit erlaubt. Durch Änderung der Winkelposition des FIG können an beliebiger Stelle die Querschnittsprofile des Molekularstrahls gemessen werden. Eine Blende mit 5mm Durchmesser legt das Ionisationsvolumen fest.

In der Kollimatorkammer befindet sich noch ein weiterer spezieller Detektor, mit einer aluminiumbeschichteten pyroelektrischen PVDF-Folie (Polyvinylidenfluorid) als empfindlichem Detektorteil; die Dicke der Aluminiumschicht beträgt etwa $1\mu\text{m}$. Da mit diesem Detektor direkt Wärmemengen gemessen werden können, bezeichnet man ihn auch als Kalorimeter. Die Aluminiumoberfläche des Kalorimeters diente auch als Oberfläche für Streuexperimente. Das Kalorimeter ist zur Justierung im Molekularstrahl auf einem Manipulator montiert und kann damit in und aus dem Strahl geschwenkt werden. Eine genauere Beschreibung des Kalorimeters folgt im Kapitel 9.

Die Anregung der Moleküle erfolgt mit Exciplex-Lasern, mit KrF- und XeCl-Lasern, d.h. mit gepulster Laserstrahlung. Es lag daher nahe, eine gepulste Düse für die Erzeugung des Molekularstrahls zu verwenden. Eine gepulste Düse erlaubt im Vergleich zu einer kontinuierlichen Strahlquelle intensivere Teilchenflüsse bei kleineren Vakuumpumpkapazitäten. Ein weiterer, indirekter Vorteil einer gepulsten Düse, ist ein besseres Signal-Rauschverhältnis in den Messungen von Molekularstrahlgrößen, da man den störenden Untergrund (DC-Anteil) unterdrücken kann.

Die verwendete Düse ist eine Eigenkonstruktion, verwendet aber einen kommerziellen Piezo-Scheibentranslator (Physik Instrumente PI) als Öffnungs- und Schließmechanismus. Das ist ein piezo-keramisches Bimorphelement, d.h. eine zweiteilige Scheibe aus einer Piezo-Keramik und einer aufgeklebten Stahlplatte. Die Verwendung eines solchen Piezoelements als Öffnungs- und Schließmechanismus erlaubt die Erzeugung sowohl zeitlich kurzer als auch langer Gaspulse, mit hoher Wiederholfrequenz, bei großem Öffnungshub, zur Erzeugung hoher Teilchendichten. Cross

und Valentini /82/ haben mit einer ähnlichen Konstruktion Wiederholfrequenzen von bis zu 750Hz erreicht. Abbildung 3.2 zeigt den Aufbau der Düse mit dem piezokeramischen Bimorphelement.

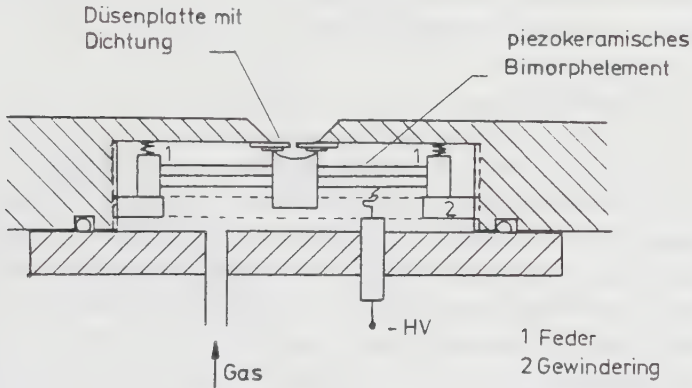


Abb.3.2: Schematischer Aufbau der gepulsten Düse.

Beim Anlegen eines negativen Spannungspulses an die Piezokeramik wird durch den inversen Piezoeffekt eine Volumenänderung bewirkt. Durch die aufgeklebte Stahlplatte und durch die Fixierung der Scheibe am Rand wird diese in der Mitte aufgewölbt. Dabei wird der Dichtungsstempel mit zurückgezogen, der dann für das anstehende Gas den Düsenkanal ins Vakuum freigibt. Der Düsenkanal ist ungefähr 0.6 mm lang und hat einen Öffnungsdurchmesser von 0.3 mm.

Mit einem speziellen Pulsgenerator (PI Hochspannungsleistungsschalter P-272) der extern triggerbar ist, kann der Öffnungspuls in Amplitude und Zeitdauer beliebig eingestellt werden. Allein durch diese beiden Parameter, Zeitdauer und Amplitude (Öffnungshub), kann man Form und Größe des Gaspulses stark variieren. Das piezo-keramische Bimorphelement ermöglicht bei maximal -1000 V einen Öffnungshub von 100 μm , bei einer Auflösung von 0.1 $\mu\text{m/V}$.

Im Gegensatz zu elektromagnetisch betriebenen Düsenventilen können mit piezoelektrisch betriebenen Ventilen Gaspulse mit steileren Anstiegs- und Abfall-Flanken erzeugt werden. Weiter-

hin ist die Düse bedingt heizbar (350 K), und wie sich in den Experimenten zeigte, erlaubt der über die Spannung einstellbare Öffnungshub unterschiedliche Expansionsbedingungen, was sich als interessanter Aspekt erweisen könnte.

Zur Standzeit der Piezokeramik bzw. zur verwendeten Düsenkonstruktion ist anzumerken, daß mehr als ca. 1 Million Öffnungs- und Schließzyklen möglich sind.

Die Streukammer

Die Streukammer ist ein separates Vakuumgefäß, das mit der Molekularstrahllapparatur über ein kleines Plattenventil und einen zweiten Skimmer (Öffnungsdurchmesser 2 mm) verbunden ist. Die Streukammer wird ebenfalls durch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter LN_2 -Kühlfalle gepumpt. Zentraler Teil der Streukammer ist die Probenoberfläche. Die Probe ist auf einem Manipulator montiert. Damit kann sie exakt im Strahl positioniert werden. Der Einfallswinkel zwischen Molekularstrahl und Oberflächennormale läßt sich im Bereich von etwa 10° - 80° beliebig einstellen.

Auf der Probenhalterung am Manipulator kann mit einem Thermo-coax (Heizwicklung) und einer LN_2 -Kühleinrichtung die Proben-temperatur im Bereich von 150 K bis 600 K geändert werden. Die Probentemperatur wird mit einem Pt100 Platin-Meßwiderstand gemessen. Die gesamte Probenhalterung kann in und aus dem Molekularstrahl geschwenkt werden, ohne Veränderung der Justierung. In der Streukammer befinden sich ein Massenspektrometer und ein optisches System als Molekularstrahldetektoren. Die beiden Detektoren können unabhängig voneinander um die Probenmitte im Abstand von 30 mm in der Streuebene auf einem Kreis um die Probe bewegt werden. Damit kann man die Moleküle, auch im angeregten, leuchtenden Zustand, in allen in bezug zur Oberfläche wichtigen Positionen in der Streuebene nachweisen. Beim Massenspektrometer handelt es sich um ein Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 511) mit Cross-Beam Ionenquelle. Diese Ionenquelle ist durch ihre offene Bauweise für den Nachweis von Molekularstrahlen gut geeignet. Der gesamte Analysator des Massenspektrometers kann in einer speziell dafür konstruierten, zweifach O-Ring gedichteten, Vakuumdrehdurchführung um die Probe gedreht werden. Die Ionenquel-

le bewegt sich in der Streuebene.

Das optische System ist auf einem weiteren Manipulator montiert und kann somit separat im Molekularstrahl justiert werden. Zusätzlich kann man bei diesem Detektor den Abstand zur Oberfläche (normalerweise 30 mm) um ± 10 mm variieren. Eine genaue Beschreibung des optischen Detektors erfolgt im nächsten Abschnitt. In allen drei Kammern (Düsenkammer, Kollimatorkammer und Streukammer) kann der Molekularstrahl senkrecht zur Ausbreitungsrichtung mit dem Laser angeregt werden. Damit beim Lasereintritt in die Streukammer kein Streulicht und kein vom Laser induziertes Fluoreszenzlicht, das vor allem im Eintrittsfenster entsteht, in den optischen Detektor bzw. auf den Photomultiplier gelangt, wird der Laserstrahl in einem vollständig abgeschlossenen Rohr durch die Streukammer geführt. Nur an der Durchgangsstelle des Molekularstrahls sind in diesem Rohr zwei kleine Bohrungen angebracht. Durch eine Be-
rußung der Rohrwand konnte, ohne Beeinträchtigung des Vakuums, der Störlichtpegel weiter reduziert werden. Die Streukammer verfügt auch über ein rückwärtiges Fenster mit Blick in Molekularstrahlrichtung. Damit konnten alle im Molekularstrahl zu positionierenden Komponenten über einen HeNe-Laserstrahl, der bis zur Düse geht, vorjustiert werden. Dies hat sich als sehr praktisch bewährt.

3.2 Laser und optische Komponenten

Ein wichtiges optisches Teil ist der "optische Detektor" in der Streukammer. Er besteht im wesentlichen aus einem Tubus der das Abbildungssystem enthält, dem Lichtleiter-Faserbündel sowie dem Photomultiplier. Abbildung 3.3 zeigt den Aufbau des optischen Detektors.

Das Lichtleiter-Faserbündel hat einen Durchmesser von 10 mm und besteht aus etwa 18000 Einzelfasern, von denen jede 70 μ m dick ist (Multimode-Faser). Diese Fasern der Firma Schott sind für den UV-Bereich bis etwa 250 nm verwendbar. Für kürzere Wellenlängen ist keine Transmission mehr vorhanden. Die spektrale Transmission (250nm) einer Einzelfaser beträgt bei einer Länge von 50 cm $\approx 40\%$. Das verwendete Faserbündel hat eine Länge von 38.2 cm.

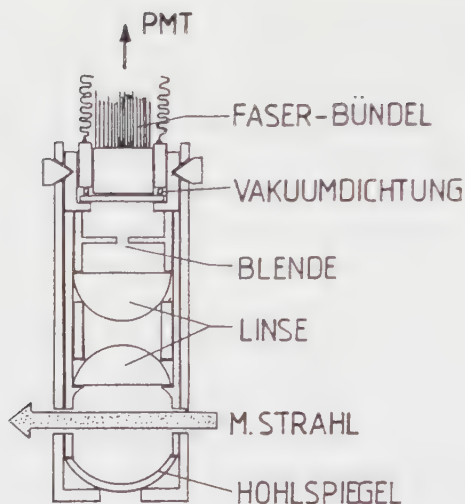


Abb.3.3: Aufbau des optischen Detektors.

Bei Fasern und insbesondere bei Faserbündeln, kommt es aber noch bei der Ein- und Auskopplung vom Licht zu merklichen Verlusten. Das Kernmaterial einer Faser besteht aus Quarzglas, das durch einen Kunststoffmantel optisch isoliert ist (Stufenindex-Faser).

Die numerische Apertur $NA = n_0 \sin \alpha_0 = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$ ist bei 250nm $NA=0.23$ und der Öffnungswinkel $2\alpha_0=27^\circ$.

Das Faserbündel befindet sich in einem vakuumdichten Wellenschlauch, der zur Vakuumseite hin mit einem Quarzfenster abgeschlossen ist. Der Photomultiplier (RCA 31034A) befindet sich ausserhalb der Streukammer in einem speziellen Kühlgehäuse. Für die Lumineszenz-Experimente mit $Ni(CO)_4$ war zwischen Ende des Faserbündels und dem Photomultiplier ein Rotfilter zur Störlichtunterdrückung eingebaut, der für Licht kürzerer Wellenlänge als 635 nm undurchlässig ist.

Das Abbildungssystem im Tubus des optischen Detektors besteht aus einem sphärischen Hohlspiegel, zwei Kondensorlinse und einer Blende. Damit wird ein großer Teil des Lumineszenzlichts vom angeregten Strahl im Detektor auf das Eintrittsfenster des Faserbündels abgebildet. Durch zwei 5 mm große Bohrungen kann der Molekularstrahl zwischen Hohlspiegel und Kondensorlinse durch den Tubus laufen.

Die Anregung der Moleküle erfolgt mit gepulsten UV-Lasern. Ein Exciplex-Laser EMG 100 (Lambda-Physik) wird mit KrF als aktivem Medium (Puffergas He) betrieben und erzeugt Licht der Wellenlänge 248 nm mit Pulsdauern von ≈ 15 ns. Die Einzelschußenergie beträgt etwa 200 mJ; die Repetitionsrate liegt bei 10 Hz. Die meisten Experimente wurden mit einem Exciplex-Laser EMG 202 MSC (Lambda Physik) durchgeführt. Mit XeCl als aktivem Medium (Puffergas Ne) ergaben sich bei einer Wellenlänge von 308 nm Pulsdauern von ca. 16 ns Länge. Die Einzelschußenergie liegt bei diesem Laser bei ungefähr 350-400 mJ, und die maximale Repetitionsrate beträgt 80 Hz. Beim verwendeten XeCl-Laser, mit MSC, zeigte sich hier, wie auch bei einigen anderen Experimenten, daß die Intensitätsverteilung in der Ebene senkrecht zum Laserstrahl von Schuß zu Schuß fluktuierte, was zu verstärkten Signalschwankungen führte.

Für die Messung der Laser-Energie wird ein pyroelektrischer Detektor verwendet (Laser Precision RjP 735), der es gestattet, auch Energien im μ J-Bereich messen zu können. Dies war wichtig für die Multi-Photonionisationsexperimente zur Bestimmung der Energieabhängigkeit. Ein Teil des Laserstrahls wird dazu über eine dünne Quarzplättchen auf den Energiemeßkopf ausgeblendet. So kann die Laserenergie ständig mitgemessen und kontrolliert werden. Für die Photoionisationsexperimente wird zur Fokussierung eine sphärische Quarzlinse (Brennweite 208 mm) benutzt. Für die Lumineszenz-Experimente wird der Molekularstrahl über eine Zylinderlinse (Brennweite 208mm) angeregt. Die Fokuslinie liegt dabei parallel zum Molekularstrahl, der Fokusbereich selber aber ungefähr 20 mm vor dem Molekularstrahl. Die Einkopplung des Laserlichts in die Apparatur lief über drei dielektrische Spiegel. Aus räumlichen Gründen betrug der Abstand XeCl-Laser und Apparatur etwa 10 m. Damit ging auf Grund der relativ schlechten Strahldivergenz ungefähr ein Faktor 3 an Intensität verloren, was für die Lumineszenzexperimente aber unerheblich ist.

3.3 Meßwerterfassung und Signalverarbeitung

Fast alle Meßsignale wurden mit einem digitalen Speicheroszilloskop (Gould Biomation 4500) aufgezeichnet. Als unerlässlich

für die Massenspektrometer- und Photomultiplier-Messungen erwies sich an diesem Oszilloskop die Möglichkeit, die Signale aufsummieren und mitteln zu können. Bei repetierlichem Betrieb können bis 256 transiente Signale gemittelt werden, bzw. durch die Mitverwendung eines Rechners können im Prinzip beliebig viele Signale gemittelt werden. Dieser Vorteil machte viele der Messungen überhaupt erst möglich, denn nur durch die Mittelung konnte ein gutes Signal-Rauschverhältnis erreicht werden. Das Speicheroszilloskop verfügt auch über ein GPIB-Interface. Damit konnten wichtige Meßdaten über einen IEEE-Bus bequem über einen Kleinrechner (Commodore 8032 SK) auf Diskette abgespeichert und gesichert werden. Die Verfügbarkeit der Daten im Rechner war für die Auswertungen sehr nützlich.

Die Kalorimeter-Messungen wurden zum Teil mit einem Speicheroszilloskop mit Differenzverstärker-Einschub (Tektronix Differential Amplifier 7A22, höchste Empfindlichkeit $10 \mu\text{V}/\text{div}$) durchgeführt, da für eine direkte Aufzeichnung der Kalorimetersignale die Empfindlichkeit des digitalen Speicheroszilloskops (höchste Empfindlichkeit $1 \text{ mV}/\text{div}$) nicht ausreichend war. Beim kalorimetrischen Nachweis sehr kleiner Effekte wurde, um den Vorteil der Signalmittelung wieder ausnutzen zu können, zwischen Kalorimeter und digitalem Oszilloskop ein Lock-in-Verstärker (EG&G Brookdeal, Precision Lock-in Amplifier 9503 SC, höchste Empfindlichkeit $10 \mu\text{V}$) eingesetzt. Abbildung 3.4 auf der folgenden Seite zeigt ein Blockschaltbild der Meßwerterfassung und -Verarbeitung.

3.4 Die verwendeten Oberflächen

Die Streuexperimente wurden an einer Gold- und Aluminiumoberfläche durchgeführt. Bei der Goldoberfläche handelt es sich um eine auf einem Kupferträger aufgedampfte Goldschicht. Das Kupfersubstrat (Größe $10 \times 10 \text{ mm}^2$, Dicke 1 mm) wurde schrittweise mit Diamantpaste von immer feinerer Körnung mechanisch poliert, bis die Oberfläche möglichst gute Spiegeleigenschaften besaß. Anschließend erfolgte eine Reinigung in einem Bad aus einer Äthanol-Amoniak Mischung und danach mit Reinst-Petroleum unter einem Laminar-Airflow. Unmittelbar darauf wurden die so behandelten Cu-Substrate unter Reinraumbedingungen in

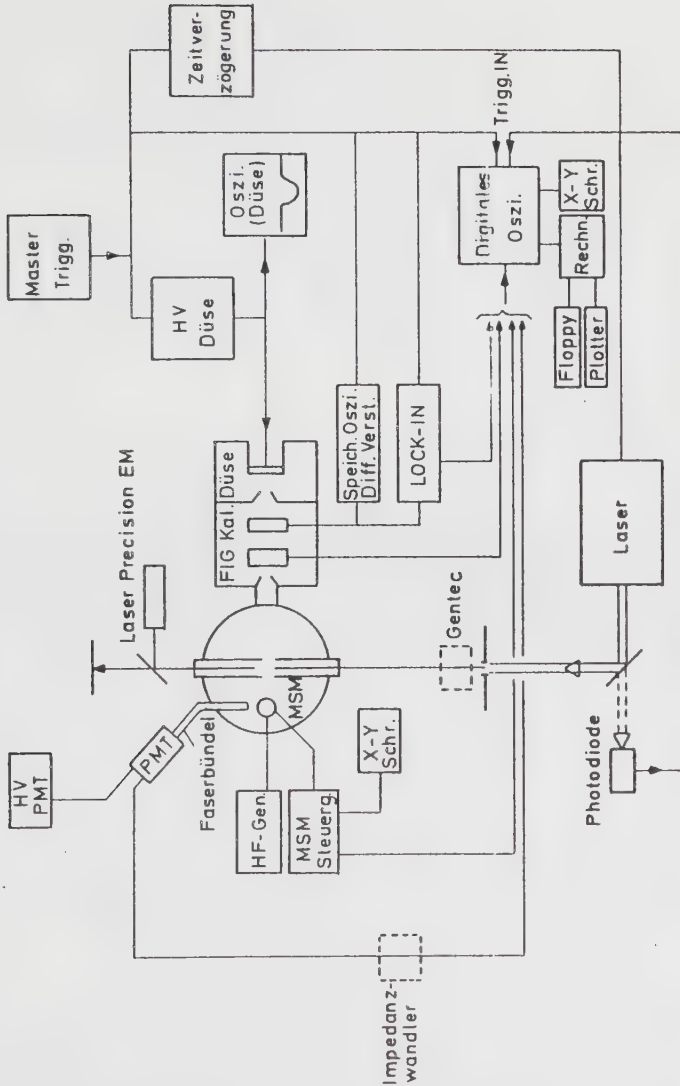


Abb.3.4: Blockschaltbild der Meßwerterfassung und Meßwertverarbeitung

die Aufdampfapparatur eingesetzt. In einem Aufdampfzyklus wurde zunächst eine etwa 40 nm dicke Chromschicht und darauf eine 400 nm dicke Goldschicht aufgebracht. Das Aufdampfmaterial hatte die Reinheit 4N (99.99%). Vor und nach dem Einbau der Au-Oberfläche in die Streukammer wurde diese keiner weiteren Reinigungsprozedur mehr unterzogen. Die Goldoberfläche wurde verwendet, um, durch die bei Gold gegebene chemisch relativ inaktive Oberfläche, die Bildung von Oxidschichten und anderen chemischen Reaktionen zu vermeiden, um so die Oberfläche möglichst sauber zu halten.

Die verwendete Aluminiumoberfläche ist ein mechanisch, entsprechend den Cu-Substraten, poliertes Al-Flättchen aus Reinst-Aluminium. Vor dem Einbau in die Streukammer wurde die nur mechanisch polierte Al-Oberfläche mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt.

Man kann somit davon ausgehen, daß bei den verwendeten Substraten Streuexperimente an Oberflächen mit polykristalliner Zusammensetzung durchgeführt wurden, die noch wegen der Verwendung im Hochvakuum mit Adsorbatschichten entsprechend der Restgaszusammensetzung bedeckt waren, außer den Verunreinigungen die nach der beschriebenen Reinigung nicht entfernt werden konnten. Zum Restgas trugen dabei hauptsächlich Wasser, Stickstoff, Sauerstoff sowie höhere Kohlenwasserstoffe bei. (Der Druck in der Streukammer ist typisch $\approx 1 \times 10^{-6}$ mbar.)

Im Fall der Al-Oberfläche wurden die Streuexperimente nicht an der Metalloberfläche selbst durchgeführt, sondern an einer Oxidschicht, da Aluminium immer von einer natürlichen Oxidschicht von etwa 30 Å dicke aus Al_2O_3 bedeckt ist [83].

Dies trifft auch für die Oberfläche des Kalorimeters zu. Hier wurden ebenfalls Streuexperimente an der mit Aluminium bedampften PVDF-Folie ausgeführt, d.h. genauer gesagt an der darauf befindlichen Al_2O_3 -Oberfläche.

Die Wahl von Aluminium bzw. Aluminiumoxid als alternative Streuoberfläche zu Gold, findet ihren Grund darin, da die Oberfläche des Kalorimeters auch aus Aluminium besteht, und somit ein Vergleich vollzogen werden kann.

Die makroskopisch glatt erscheinende, spiegelnde Gold- oder Aluminiumoberfläche ist mikroskopisch betrachtet noch extrem rau und uneben. Da die Oberflächen nur durch mechanisches po-

lieren gefertigt wurden und keine weitere Behandlung erfahren haben, die zu einer "Glättung" geführt hätten, wie z.B. eine elektrochemische Politur oder Temperprozesse bei hohen Temperaturen, sind auf der Oberfläche sicher noch Strukturen im sub μm -Bereich wie Riefen usw. vorhanden. Einen guten Eindruck der Struktur einer solchen Oberfläche vermitteln die folgenden Bilder, die mit einem Raster-Tunnel-Mikroskop ermittelt wurden /84/. Abbildung 3.6 zeigt die Aufnahme einer ebenfalls nur mechanisch polierten Pt(111)-Oberfläche, die ohne jede weitere anschließende Behandlung mit dem Tunnelmikroskop untersucht wurde. Man findet weiträumige, gerundete Strukturen, wie sie in Abbildung 3.6a sichtbar sind. Es gibt auch flache Bereiche mit ausgeprägten Lochstrukturen, die etwa $50 - 100 \text{ \AA}$ tief sind und einen Durchmesser von einigen hundert $\text{\AA}$ haben, wie Abbildung 3.6b zeigt.

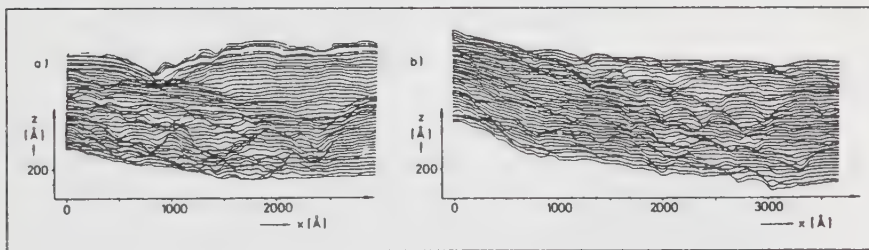


Abb.3.6: Raster-Tunnel-Mikroskopaufnahmen von einem Gebiet der Größe von a) $2880 \text{ \AA} \times 730 \text{ \AA}$ und b) $3670 \text{ \AA} \times 730 \text{ \AA}$ von einer mechanisch polierten, aber nicht weiter behandelten Pt(111)-Oberfläche /84/

Erst nach längeren Reinigungs- und Temperprozeduren entspricht eine derartige Oberfläche annähernd den Vorstellungen, wie man sie üblicherweise von idealen Oberflächen hat, nämlich ausgedehnten flachen Terrassen, die zuweilen durch mono- oder biatomare Stufen unterbrochen sind, wie dies in Abbildung 3.7 dargestellt ist. Es handelt sich um eine "ideal" präparierte Pt(100)-Oberfläche, die ebenfalls wieder mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop abgebildet wurde.

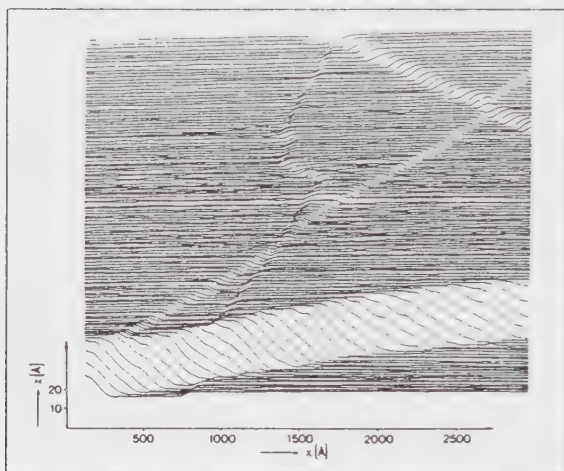


Abb.3.7: Raster-Tunnel-Mikroskopaufnahme einer "ideal" präparierten Pt(100) Oberfläche mit großen Terrassen sowie zwei monoatomaren, einer biatomaren und einer ca. 8-10 Lagen hohen Stufe.

Die Streuexperimente wurden an Oberflächen durchgeführt, die ähnliche Strukturen aufweisen dürften wie sie in Abbildung 3.6a,b zu sehen sind. Für die Streuexperimente ist dies ein wichtiger Aspekt, da dies vermutlich zu einer diffusen Winkelverteilung der gestreuten Teilchen führen wird.

4. Messungen zur Charakterisierung des Molekularstrahls

4.1 Pulsform und Flugzeitverteilung

Mit den ersten Messungen sollten zunächst für die neu-konstruierte, gepulste Düse sowie für die Molekularstrahlap-paratur die geeigneten Parameter festgelegt werden, mit denen ein für die geplanten Streuexperimente brauchbarer $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülstrahl erzeugt werden kann. Im Abschnitt 2.5 wurde an-gesprochen, über welche Größen ein Molekularstrahl bzw. Mole-kularstrahl-Puls charakterisiert werden kann. Von diesen Grö-ßen konnten einige gemessen werden, wie z.B. die Geschwindig-keiten oder die Teilchendichte. Eine andere wichtige Größe, die molekülinterne Temperatur kann abgeschätzt werden.

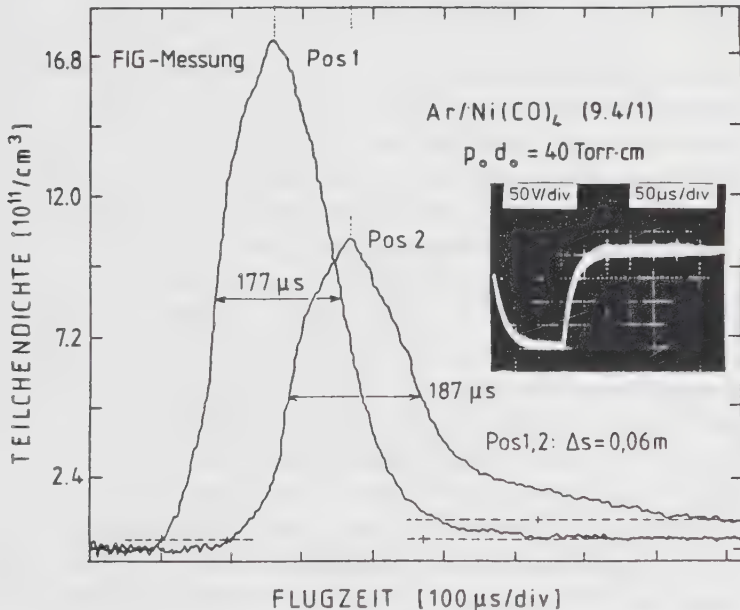


Abb.4.1: Flugzeitverteilung eines $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gaspulses und Spannungspuls zum Öffnen der Düse.

Da für die Streuexperimente mit den elektronisch angeregten Molekülen eine hohe $\text{Ni}(\text{CO})_4$ Teilchendichte günstig ist, wurde ein Mischungsverhältnis mit einem relativ hohen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Anteil

gewählt. Dies sollte auf die gewünschten Eigenschaften des ge-seedeten Molekularstrahls keinen negativen Einfluß haben, da man nicht daran interessiert war, einen extrem kalten Strahl erzeugen zu wollen. Die ersten Molekularstrahlmessungen wurden mit einem $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ Gasgemisch, mit dem Mischungsverhältnis 9.4/1 durchgeführt. Abbildung 4.1 zeigt neben zwei mit dem FIG gemessenen Gaspulsen, erzeugt mit den Parametern, wie sie auch für fast alle späteren Messungen verwendet werden, den Spannungspuls zum Öffnen der Düse.

Der dargestellte $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gaspuls wird mit den folgenden Parametern erzeugt: Düsenspannung $U_D = 200$ V, Temperatur der Düse (bzw. des Gases) $T_D = 300$ K, Reservoirdruck (Stagnationsdruck) $p_0 = 1.8$ bar, Öffnungsdurchmesser der Düse $d_0 = 0.3$ mm, Mischungsverhältnis $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4 = 9.4/1$. Die Zeitdauer des angelegten Spannungspulses zum Öffnen der Düse beträgt $150 \mu\text{s}$. Dies bedeutet aber nicht, daß die Düse auch wirklich $150 \mu\text{s}$ geöffnet ist. In einer separaten Messung, in der das FIG einen Abstand von 2 cm zur Düse hatte, konnte eine Offenzeit der Düse bei $U_D=200$ V von etwa $50 \mu\text{s}$ ermittelt werden. Die Gründe für den Unterschied zwischen Dauer des Spannungspulses und der Offenzeit sind mechanische Trägheitskräfte und das elektrische Zeitverhalten der Piezokeramik (Kondensator mit RC-Konstante).

Zur Kennzeichnung der Molekularstrahlerzeugung wird auch die sogenannte Expansionsbedingung, das Produkt aus Stagnationsdruck und Düsendurchmesser $p_0 d_0$, verwendet. Die Expansionsbedingung war hier $p_0 d_0 \approx 40 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$. (Anmerkung: für die verwendete Düse mit "Piezoventil" ist auch noch die Angabe der Düsenöffnungsspannung wichtig zur Strahlcharakterisierung.) Alle späteren Messungen sind mit vergleichbaren Expansionsbedingungen durchgeführt worden, und erbrachten ähnlich typische Molekularstrahlpulse wie in Abb.4.1 dargestellt.

Bei den Messungen der Flugzeitverteilung ist der Abstand zwischen Düse und FIG 18.5 cm in Pos1 bzw. 24.5 cm in Pos2. Die empfindliche FIG-Detektorfläche ist begrenzt durch eine Blende mit 5 mm Durchmesser, um das Ionisationsvolumen genau fest zu legen. Der Emissionsstrom zur Ionisation im FIG ist $300 \mu\text{A}$, die effektive Gitterspannung ist 155 V, d.h. die Ionisierungsenergie ist $\approx 155 \text{ eV}$. Der typische Hintergrunds-Druck bei laufendem Strahl ist in der Düsenkammer $4.5 \cdot 10^{-4}$ mbar und in der Kollimatorkammer $2.0 \cdot 10^{-5}$ mbar.

4.2 Geschwindigkeitsmessung und Geschwindigkeitsverteilung

Das FIG arbeitet als Teilchendichte-Detektor, im Unterschied zum Kalorimeter, daß ein Teilchfluß-Detektor ist, d.h. das FIG-Signal ist proportional zur momentanen Teilchendichte n im Ionisationsvolumen. Die Flugzeitverteilungen in Abbildung 4.1 (links) zeigen also die Teilchendichteverteilung im Gaspuls in der Umgebung der Strahlachse, in zwei verschiedenen Abständen (Pos1 und Pos2, $\Delta s = 0.06$ m) von der Düse. Man sieht durch einen Vergleich der Signale in Pos1 und Pos2, wie die Strahlintensität auf Grund der Geschwindigkeitsverteilung und der Strahldivergenz abnimmt. Die reine geometrische Strahldivergenz α_g bestimmt sich aus dem Abstand zwischen Düse und Skimmer, sowie aus Düsen- und Skimmeröffnungsdurchmesser, zu $\alpha_g = 4.6^\circ$, d.h. zu 0.005 sr. Die tatsächliche Strahldivergenz ist größer, da die Moleküle nach dem Verlassen der Düse noch Stöße ausführen.

Aus der gemessenen Laufzeit $\Delta t = 112$ μ s der Pulsmaxima in diesen Positionen kann man eine mittlere Geschwindigkeit für den Molekularstrahlpuls abschätzen: $\langle v \rangle = \Delta s / \Delta t \approx 545$ m/s. Vergleicht man die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ im Strahl mit der mittleren thermischen Geschwindigkeit $\langle v \rangle = \sqrt{8k_B T_0 / m} = 192$ m/s der Ni(CO)_4 -Moleküle im Reservoir, zeigt sich, daß ein Überschall-Strahl erzeugt wird ($T_0 = 300$ K, k_B = Boltzmann-Konstante, m = Molekülmasse = 171 amu für Ni(CO)_4 .)

Mit dem FIG kann man auf einfache und schnelle Weise die "mittlere" Geschwindigkeit des Gaspulses abschätzen. Ebenso kann man die Geschwindigkeit der schnellsten (v^*) bzw. der langsamsten (v^1) Teilchen aus den Zeitpunkten des Pulsanstiegs in Pos1 und Pos2 bzw. aus den Zeitpunkten des Pulsabfalls (10%) in Pos1 und Pos2 bestimmen. Aus Abb.4.1 ergibt sich dafür: $v^* \approx 650$ m/s, $v^1 \approx 370$ m/s. (Zur Bestimmung von v^1 wurde die gestrichelten Linien in Abb.4.1 verwendet.)

Man verschafft sich so zwar einen Überblick über die vorhandenen Geschwindigkeiten, die Geschwindigkeitsverteilung kann man aus der Flugzeitverteilung jedoch nicht direkt bestimmen, da der Flugzeitverteilung die Düsenöffnungsfunktion überlagert ist. Das FIG-Signal ist proportional der Faltung dieser beiden Funktionen. Da die Düsenöffnungsfunktion aber nicht genau be-

kannt ist, kann man die Flugzeitverteilung nicht in eine Geschwindigkeitsverteilung umrechnen.

Die Geschwindigkeitsverteilung kann man nun so abschätzen, daß man über die Wahl von $T_{||}$ und mit $u_{\infty} = \langle v \rangle = 545 \text{ m/s}$ eine Verteilungsfunktion bestimmt, die die gemessenen Werte $v^* = 650 \text{ m/s}$ und $v^2 = 370 \text{ m/s}$ möglichst gut wiedergibt. In der folgenden Abbildung sind mittels Gl.(2.14) gerechnete, normierte Geschwindigkeitsverteilungen für 3 unterschiedliche $T_{||}$ dargestellt. Für die Masse m in Gl.(2.14) wurde hier $m = \langle m \rangle = 52.6 \text{ amu}$ eingesetzt. Für $T_{||} = 12 \text{ K}$ werden die gemessenen Geschwindigkeitswerte gut reproduziert.

Da v^* relativ genau ($\pm 5\%$) gemessen werden kann, und sich ein zu großer Wert von $T_{||}$ besonders auf die hohen Geschwindigkeiten stärker auswirkt, wird die Verteilung hauptsächlich durch v^* festgelegt, und für eine erste Abschätzung ist $T_{||} = 12 \text{ K}$ genau genug.

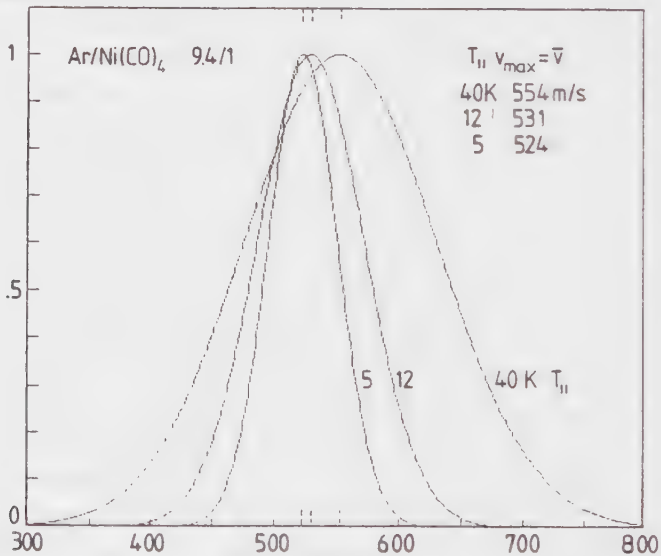


Abb.4.2: Gerechnete Geschwindigkeitsverteilungen für einen Ar/Ni(CO)_4 -Molekülstrahl.

4.3 Strahlquerschnittsprofil und Teilchendichte

Einen Eindruck von der Teilchendichteverteilung im Strahl in einer Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung geben die mit dem FIG gemessenen Querschnittsprofile im Abstand Pos1 und

Pos2' in Abbildung 4.3 (Abstand Düse-FIG Pos2' = 21.5 cm).

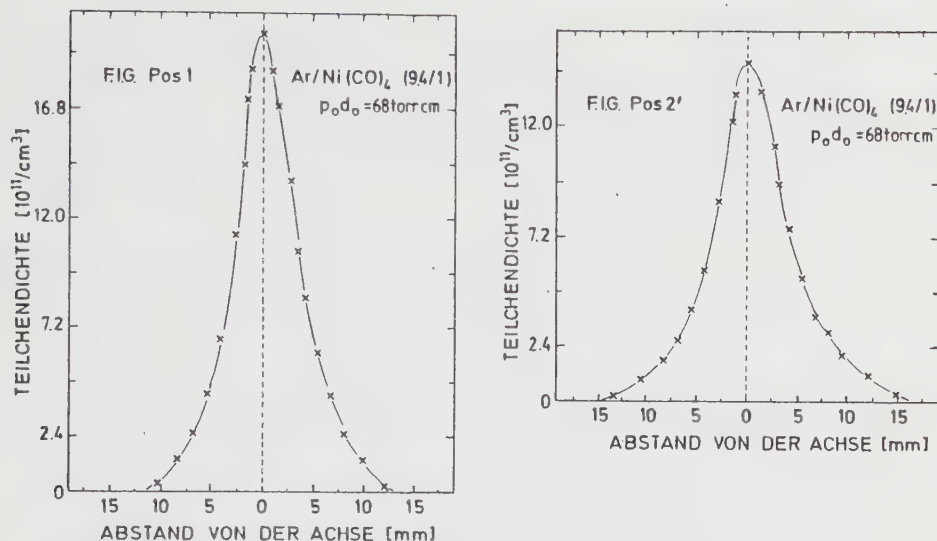


Abb.4.3: Querschnittsprofil des Ar/Ni(CO)_4 -Strahls im Abstand 18.5 cm und 21.5 cm von der Düse.

Das FIG ist auf einer Drehschiebe-Durchführung montiert, mit der das FIG nicht nur parallel zur Strahlausbreitungsrichtung verschoben werden kann, sondern damit kann man das FIG auch noch (an beliebiger Stelle), senkrecht zur Strahlausbreitungsrichtung bewegen. Die FIG-Blendenöffnung hat einen Abstand von 85mm von der Drehachse. Somit kann man die Winkel in Abstände umrechnen und man erhält eine Aussage über den Durchmesser des Molekularstrahls. Dies ist wichtig für die Kalorimetermessungen, da man dort den gesamten Fluß der auf die Kalorimeter-Oberfläche trifft, bestimmen muß. Aus den beiden Meßkurven in Abbildung 4.3 kann man auch die Geschwindigkeitskomponente $v_{\perp}$ senkrecht zur Strahlausbreitungsrichtung abschätzen. Mit $\langle v \rangle \approx 545 \text{ m/s}$ ergibt sich für die Laufzeit Δt von Pos1 nach Pos2': $\Delta t = 0.03 \text{ m} / \langle v \rangle \approx 55 \mu\text{s}$. In dieser Zeit hat sich der Strahl von etwa 5mm auf ungefähr 7.5 mm Durchmesser (FWHM) verbreitert. In $\approx 55 \mu\text{s}$ nimmt der Radius somit um etwa 1.25mm zu, d.h. $\langle v_{\perp} \rangle \approx 1.25 \text{ mm} / 55 \mu\text{s} = 23 \text{ m/s}$. Dies entspricht einer Temperatur $T_{\perp}$ von $\approx 1-2 \text{ K}$.

Bestimmung der inneren Energie der Ni(CO)₄-Moleküle im Strahl

Aus der in Abschnitt 2.5 angegebenen Energiebilanzgleichung Gl.(2.15) bzw. Gl.(2.17) kann man nun die innere Energie u_1^M der Ni(CO)₄-Moleküle im Strahl ermitteln. Für die mittlere innere Energie u_0^M eines Ni(CO)₄-Moleküls im Reservoir ergibt sich mit den experimentellen Werten von $C_v(T)$ nach /85/, über $u_0^M = \int_0^{T_0} C_v(T) dT$, mittels einer numerischen Integration ein Wert von $u_0^M \approx 0.345 \text{ eV}$.

Bei einem Mischungsverhältnis von Ar/Ni(CO)₄=9.4/1 erhält man dann mit $N^E=0.903N_A$, $N^M=0.096N_A$, $N=N^E+N^M=N_A$, $T_{||}=12\text{K}$, $T_{\perp}=2\text{K}$ und $u_1=545\text{m/s}$:

$$N^E 3/2 k_B T_0 + N^M u_0^M + N_A k_B T_0 = N^E 3/2 k_B T_{||} + N^M u_1^M + N_A k_B T_{\perp} + 1/2 u_1^2 (N^E m^E + N^M m^M)$$

$$u_1^M = [N^E 3/2 k_B (T_0 - T_{||}) + N_A k_B (T_0 - T_{\perp}) + N^M u_0^M - 1/2 u_1^2 (N^E m^E + N^M m^M)] / N^M$$

$$u_1^M = (0.349 + 0.267 + 0.345 - 0.841) \text{ eV} = 0.12 \text{ eV} \quad (4.1)$$

Macht man nun folgende Betrachtung: $u_1^M = \int_0^{T_1} C_v(T) dT$, so ergibt sich mit $T_1 \approx 140\text{K}$ der Wert 0.12 eV für u_1^M . D.h. die molekülinterne Temperatur im Strahl ist für die Ni(CO)₄-Moleküle $\approx 140\text{K}$, und zeigt, daß die Moleküle im Strahl bzgl. ihrer inneren Freiheitsgrade stark abgekühlt sind.

Nimmt man für die Rotationstemperatur im Strahl $T_{\text{Rot}} \approx 30\text{K}$ an, was nach Reutt et al /86/ für einen Ar/Ni(CO)₄-Molekülstrahl unter den verwendeten Expansionsbedingungen (40 Torr_{cm}) möglich erscheint, so ergibt sich für die Vibrationsenergie im Strahl: $E_{vib} \approx (0.12 \text{ eV} - 3/2 k_B T_{||} - 3/2 k_B T_{\text{Rot}}) = 0.116 \text{ eV}$, und man erkennt, daß die Vibrationsfreiheitsgrade noch den Hauptanteil zur inneren Energie im Strahl beitragen; somit kann man für die Vibrationstemperatur im Ar/Ni(CO)₄-Strahl unter den gegebenen Expansionsbedingungen für $T_{vib} < 140\text{K}$ annehmen.

In Arbeiten von Lujiks et al /67,87/ wird gezeigt, daß selbst in einem ungeseedeten Molekülstrahl mit Molekülen, wie z.B. mit CH₄ oder SF₆, die große gaskinetische Wirkungsquerschnitte und niederfrequente Schwingungsmoden besitzen, die Rotationstemperatur sehr stark abgekühlt wird und auch für die Vibrationstemperatur kleine Werte ($T_{vib}/T_0 \approx 0.5$) gemessen werden. Da

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ einen großen gaskinetischen Wirkungsquerschnitt hat ($\approx 120 \text{ \AA}^2$) und sehr niederfrequente Schwingungsmoden besitzt, z.B. $\nu_4 = 68 \text{ cm}^{-1}$, (siehe Tab.5.1), ist im geseedeten Strahl eine starke Vibrations-Relaxation zu erwarten und die hier abgeschätzte Vibrationstemperatur von $T_{vib} < 140 \text{ K}$ erscheint realistisch. In /86/ wird für einen $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahl (bei schwächeren Expansionsbedingungen, $p_{odo} = 8 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$) für $T_{rot} \approx 20 \text{ K}$ und $T_{vib} < 75 \text{ K}$ angegeben.

Messung der Teilchendichte im Strahl

Zur Bestimmung der absoluten Teilchendichte im Strahl wurde das FIG gegen ein Gasreibungsvakuummeter (Viscovac VM 210, Leybold) geeicht. Beim Viscovac ist es möglich, neben dem Druck, die Teilchendichte direkt und mit hoher Genauigkeit zu bestimmen, weshalb es meist auch zur Eichung anderer Vakuum-Druckmeßgeräte benutzt wird. Die Eichung des FIG, das praktisch auch als normales Ionisationsvakuummeter verwendet werden kann, wurde mit Ar vorgenommen. Über ein Dosierventil wurden verschiedenen Ar-Drucke eingestellt. Nachdem das Viscovac im Ein-Prozentbereich einen stabilen Wert anzeigt, wird der Ionenstrom bzw. die entsprechende Spannung des FIG-Signals mit dem Oszilloskop gemessen, und bzgl. dem Untergrundsignal korrigiert.

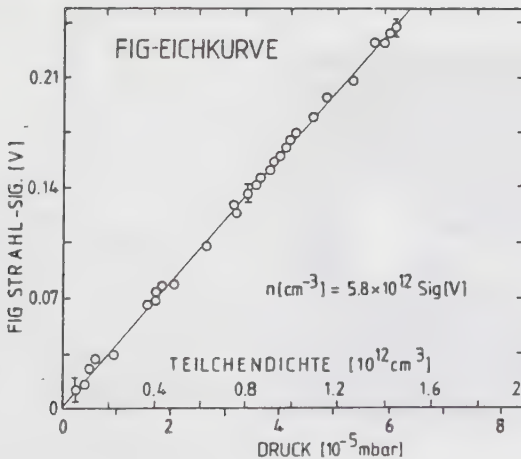


Abb.4.4: Eichkurve für das FIG, ermittelt mit Argon und einem Gasreibungsvakuummeter (Viscovac).

Abbildung 4.4 zeigt die so ermittelte Eichkurve für das FIG. Für die Strahlungsmessungen wird das Ionisationsvolumen des FIG durch eine 5mm Blende genau begrenzt, während für die Eichmessung das gesamte Ionisationsvolumen ausgenutzt wird.

Bei der Festlegung der Werte der y-Skala der Eichkurve, wurden die verschiedenen Ionisationsvolumina bereits berücksichtigt, sodaß aus einem Vergleich der Strahlintensität im Gaspuls mit dem entsprechenden Wert der Eichkurve die Teilchendichte im Strahl für jeden Zeitpunkt im Gaspuls direkt ermittelt werden kann. Für die Eichmessung des FIG wurden natürlich die gleichen Einstellparameter verwendet, wie für die Molekularstrahlungsmessungen. Auf diese Weise wurde in Abbildung 4.1 die Skala für die (totale) Teilchendichte ermittelt.

Zur Angabe der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Dichte muß noch das Mischungsverhältnis (hier $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4=9.4/1$) berücksichtigt werden.

4.4 Der "sichtbare" Strahl

Durch die langlebige, starke, im sichtbaren liegende Lumineszenz des angeregten $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Moleküls, ist es möglich, den Molekularstrahl sichtbar zu machen. ($\text{Ni}(\text{CO})_4$ wird nach XeCl -Laseranregung dissoziiert und es entsteht angeregtes $\text{Ni}(\text{CO})_3$ und CO ; siehe Abschnitt 5.3.) Wird die Anregung zwischen Düse

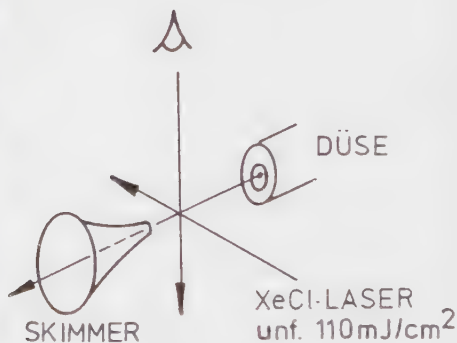


Abb.4.5: Fotografie eines mit einem XeCl -Lasers zur Lumineszenz angeregten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülstrahls.

und Skimmer vorgenommen, so ist auf Grund der hier noch herrschenden hohen Teilchendichte der sich ausbreitende Gaspuls mit bloßem Auge zu erkennen. Einen Eindruck hiervon vermittelt das Foto in Abbildung 4.5.

Der sich von rechts nach links ausbreitende $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gaspuls wurde senkrecht zur Ausbreitungsrichtung mit einem unfokussierten XeCl -Laser angeregt. Der Strahlquerschnitt des Lasers beträgt $\approx 10 \times 10 \text{ mm}^2$ und die Energie ist etwa 110 mJ . Die Beobachtungsrichtung ist senkrecht zur Ausbreitungs- und Anregungsrichtung. Zur Belichtung wurden ungefähr 10 angeregte Gaspulse verwendet. Leider gibt die Abbildung das wahre Aussehen des angeregten Strahls nicht in seiner vollen Schönheit wieder. Die Lumineszenz hat eine intensive rot-orangene Farbe. Man kann deutlich Bereiche unterschiedlicher Intensität erkennen. Vor allem der zentrale Teil des Strahls leuchtet sehr intensiv, was man auch noch auf dem original Schwarz-Weiß-Foto gut erkennen kann. Auf dem Foto ist aber schön zu sehen, wie sich der Strahl beim Verlassen der Düse geometrisch stark auf-fächert und schnell breiter wird. Der Öffnungswinkel beträgt ungefähr 120° - 130° . Der Strahl wird im Pulsmaximum angeregt.

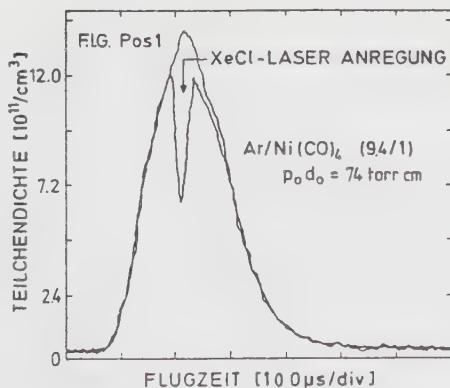


Abb.4.6: FIG-Signal des $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gaspulses (in Pos1) nach fokussierter XeCl -Laseranregung zwischen Düse und Skimmer.

Die dazu notwendige richtige Zeitverzögerung zwischen Laserschuß und Gaspuls wird über eine Zeitverzögerungsbasis durch-

geführt und mit dem FIG genau eingestellt.

Eine grobe Voreinstellung kann durch Beobachtung mit dem Auge vorgenommen werden. Zur genauen Einstellung der Zeitverzögerung wird der Laser¹ auf den Molekularstrahl fokussiert.

Die dadurch entstehenden positiven Ionen (hauptsächlich $\text{Ni}(\text{CO})_n^+$ $n = 0,1,2,3,4$) können mit dem FIG nicht mehr nachgewiesen werden. Der vom Laserstrahl getroffene Molekülstrahlbereich weist an dieser Stelle im FIG-Signal eine kleinere Intensität auf. Die Abbildung 4.6 zeigt ein FIG-Signal des vom fokussierten XeCl-Lasers getroffenen Ar/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahls, im Vergleich zu einem nicht angeregten Gaspuls.

Die gute Sichtbarkeit des angeregten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahls bietet die Möglichkeit zu detaillierten Untersuchung der dynamischen Prozesse in einem Molekülstrahl im Expansionsbereich hinter der Düse. So könnten zum Beispiel mit einem OSA-System die Relaxationsprozesse beim Expansionsvorgang des Strahls aus der Düse untersucht werden, da man mit einem Dioden-Array mit entsprechendem OSA-System zeitlich und räumlich 2-dimensional aufgelöste Intensitätsverteilungen vom angeregten Strahl messen kann. Aus Zeitgründen konnte dies im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr gezeigt werden.

5. Photochemie von Nickeltetracarbonyl

5.1 Allgemeine Daten zum $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekül

Das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekül hat regelmäßige Tetraederstruktur /85/, unterliegt also der Symmetriegruppe T_d /88/; Abbildung 5.1 zeigt ein Modell des Moleküls.

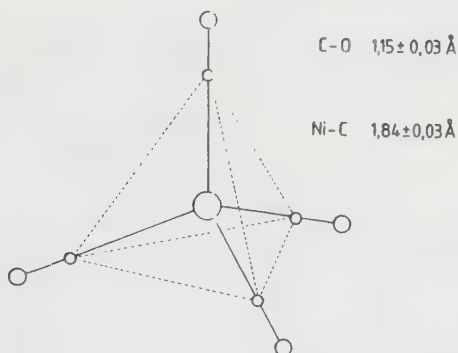


Abb.5.1: Modell des tetraederförmigen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküls.

Das Ni-Atom liegt im Zentrum des Tetraeders. Die CO-Liganden weisen nach außen; ganz außen liegen die Sauerstoffatome. Die Verbindung Ni-C-O ist linear.

Wie praktisch alle Schwermetallverbindungen ist $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sehr giftig, und zwar nicht allein auf Grund der CO-Gruppen. Bei Raumtemperatur liegt es in flüssiger Phase vor und ist völlig farblos. Einige weitere wichtige Daten zum $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekül stehen in der nachfolgenden Tabelle:

mittlere Molekülmasse:	171.21 amu
/89/ Isotopenverteilung:	^{58}Ni $68.4 \pm 0.8 \%$
	^{60}Ni $26.3 \pm 0.5 \%$
	^{61}Ni $1.3 \pm 0.4 \%$
	^{62}Ni $3.2 \pm 0.4 \%$
	^{64}Ni $0.8 \pm 0.4 \%$
/90/ Dampfdruck:	423 mbar (300 K)
	$\log p = 7.69 - 1519/T$ ($T = 239\text{K} - 318\text{K}$)

/91/ Atomabstände:	1.84 ± 0.03 Å	Ni-C
	1.15 ± 0.03 Å	C-O
Mittlerer Moleküldurchmesser:	6.5 Å	
/92/ Bindungsenergien:	1.08±0.08 eV	Ni(CO) ₄ - Ni(CO) ₃
	0.56±0.43 eV	Ni(CO) ₃ - Ni(CO) ₂
	2.34±0.65 eV	Ni(CO) ₂ - NiCO
	1.25±0.65 eV	NiCO - Ni
/93/ Mittlere Bindungsenergie:	35.2 kcal/mol	
/91/ Verdampfungsenthalpie:	7.22 ± 0.01 kcal/mol	
/85/ Spezifische Wärme:	32.96. 48.9 cal/mol	C _p (240, 300K)
	30.02, ≈47 cal/mol	C _v (240, 300K)
/94/ Auftritt-Potentiale:	8.35±0.15eV	Ni(CO) ₄ ⁺
	8.89±0.15eV	Ni(CO) ₃ ⁺
	10.21±0.15eV	Ni(CO) ₂ ⁺
	12.17±0.15eV	NiCO ⁺
	14.45±0.15eV	Ni ⁺
/88/ Kraftkonstanten:	2.1 (Ni-C), 17.3 (C-O)	x10 ⁻⁹ N/Å
/95/ Schwingungsfrequenzen:	2131 cm ⁻¹	ν ₁ A ₁ C-O s str.
	368	ν ₂ A ₁ Ni-C s str.
	380	ν ₃ E Ni-C-O b
	64	ν ₄ E C-Ni-C b
	2057	ν ₅ F ₂ C-O a str.
	459	ν ₆ F ₂ Ni-C-O b
	421	ν ₇ F ₂ Ni-C a str.
	80	ν ₈ F ₂ C-Ni-C b
	300	ν ₉ F ₁ Ni-C-O b

Tab.5.1: Daten zum Ni(CO)₄-Molekül

Es folgt eine kurze Anmerkung zur Natur der Bindung und zur elektronischen Struktur von Ni(CO)₄; ausführliche Information hierzu findet man in der Literatur /85,96,97/.

Die Bindung zwischen Metall und CO wird heute allgemein aufgefaßt als Überlagerung einer vom Kohlenstoff zum Nickel hin ausgebildeten σ-Donor-Bindung und einer vom Metall zum Kohlenstoff erfolgenden π-Rückbindung, durch welche die bei der Ausbildung der reinen Donor-Bindung am Ni entstehende negative Ladung in gewissem Maße an den Kohlenstoff zurückgeführt wird. Dadurch kommt eine wechselseitige Verstärkung der beiden Bindungsanteile zustande, man spricht von einem synergetischen

Bindungsmechanismus /85/.

Die Berechnungen zur elektronischen Struktur des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküls zeigen, daß das höchste besetzte Niveau ($9t_2$) t_2 - und das zweithöchste ($2e$) e -Symmetrie besitzt. Beide haben überwiegend d-Charakter. Das niedrigste unbesetzte Niveau gehört hauptsächlich zum Liganden.

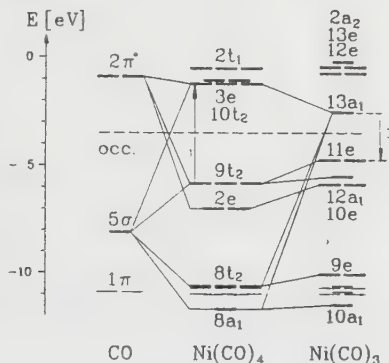


Abb.5.2: Molekularorbital-Diagramm von $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_3$ und CO ; (zur Bedeutung von 1 und 3, siehe Abb.5.6).

Nach Rösch et al /96/ ergibt sich für $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_3$ und CO das in Abbildung 5.2 dargestellte Molekularorbitaldiagramm.

5.2 Allgemeine Messungen zur Photochemie von $\text{Ni}(\text{CO})_4$

- Absorptions- und Emissionsspektrum

Dieser Abschnitt beinhaltet allgemeine Messungen zur Photochemie von $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Da die Literatur nur unvollständige photochemische Daten über $\text{Ni}(\text{CO})_4$ enthielt mußten wichtige Dinge, wie z.B. das Absorptionsspektrum usw. noch ermittelt werden. Abbildung 5.2 zeigt das UV-Absorptionsspektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei Raumtemperatur in einer Zelle (Länge $l = 10$ cm) bei einem Druck von $50 \mu\text{bar}$. Das Spektrum ist bzgl. der Absorption der "leeren" Zelle korrigiert. Die Messungen erfolgten in einem Bruins UV-Spektrometer.

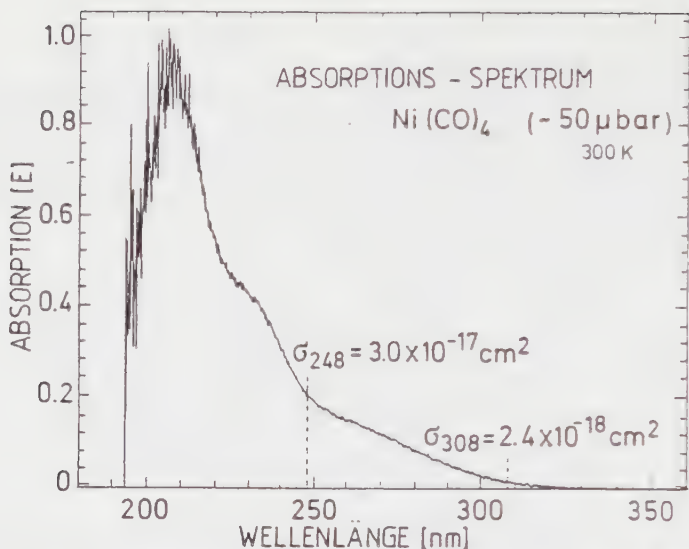


Abb.5.3: UV-Absorptionsspektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei Raumtemperatur in einer Zelle (Länge $l=10$ cm) bei einem Druck von $50 \mu\text{bar}$.

Aus den Extinktionswerten des Absorptionsspektrums kann über die Zellenlänge l und über den Gasdruck p bzw. die Teilchendichte n der Absorptionsquerschnitt ermittelt werden. Für die beiden Wellenlängen von 248 nm und 308 nm , bei denen in dieser Arbeit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ angeregt wurde, sind die Absorptionsquerschnitte bestimmt worden. Mit $E = \log(I_0/I)$ und $I = I_0 \exp(-\sigma n l)$ ergibt sich: $\sigma = E \cdot \ln(10) / (n \cdot l)$ und damit,

$$\sigma_{248} = (3.25 \pm 0.15) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_{308} = (3.27 \pm 0.15) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Auf die Schwierigkeiten einer genauen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdruckmessung wurde bereits hingewiesen. Die angegebenen Absorptionsquerschnitte wurden deshalb so ermittelt, daß der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdruck in der Zelle durch die Druckänderung bestimmt wird, die sich einstellt, wenn alles $\text{Ni}(\text{CO})_4$ an einem an der Zelle befindlichen Kühlfinger (bei der Temperatur oberhalb der Kondensation von CO) ausgefroren ist.

Die folgende Abbildung zeigt das Emissionsspektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bzw. von $\text{Ni}(\text{CO})_3$ bei Raumtemperatur nach XeCl -Laseranregung in

einer Zelle. Das breite strukturlose Emissionsspektrum ist charakteristisch für eine ganze Reihe von (tetraederförmigen) metall-organischen Verbindungen, z.B. $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$, OsO_4 oder CrO_2Cl_2 /97,98/.

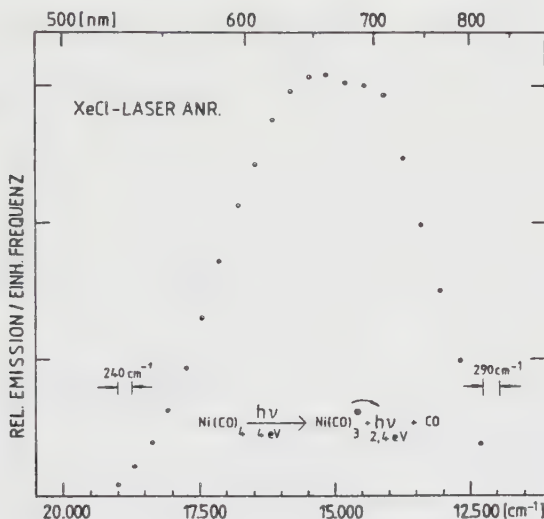


Abb.5.4: Emissionsspektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_3$ nach XeCl-Laser-Anregung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in einer Zelle bei Raumtemperatur. Das Spektrum ist auf die Empfindlichkeit des Nachweissystems korrigiert.

Die Oszillatorstärke, $f \approx 0.1$, des ersten elektronischen Übergangs kann aus dem integrierten Absorptionsspektrum ($\sigma_{\text{max}} \approx 2.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\nu \approx 3.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ist die mittlere Wellenzahl des Übergangs) ermittelt werden, über die Beziehung $f = 5.7 \times 10^{11} \sigma_{\text{max}} \nu$ /99/. Dies entspricht einer hypothetischen Fluoreszenz-Zerfallsrate, $k_{\pm 1}(\text{s}^{-1}) = 0.67 \nu^2 f$, von ungefähr 10^8 s^{-1} . Man beobachtet jedoch keine Fluoreszenz, der Zerfall ist wesentlich langsamer. Die mittlere Lebensdauer ist etwa 15 μs (siehe Abb.5.5). Dies bedeutet, daß die Dissoziationsrate von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in $\text{Ni}(\text{CO})_3 + \text{CO}$ von nahezu 100% Effektivität schneller ist als $\approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Die Excess Energie der Einphotonenanregung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ verbleibt als elektronische Anregungsenergie im $\text{Ni}(\text{CO})_3$ und wird nicht dazu verwendet weitere Ni-CO Bindungen zu brechen, was energetisch möglich wäre (siehe Tab.5.1). Ein Vergleich der abgeschätzten Lebensdauer von $\approx 10^{-10} \text{ s}$ für das

angeregte $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit dem experimentellen Wert von $\approx 15 \mu\text{s}$ der Abklingzeit der Lumineszenz nach XeCl Laseranregung zeigt, daß die beobachtete Lumineszenz nicht vom angeregten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekül selbst kommen kann, sondern von einem angeregten Tochterfragment.

Dies zeigt sich auch in den Molekularstrahlexperimenten, wenn ein $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gaspuls mit dem Laser angeregt, und mit dem optischen Detektor nachgewiesen wird. Aus einer Laufzeitmessung (entsprechend Abschnitt 7.5, Abb.7.9) geht deutlich hervor, daß die lumineszierenden Teilchen schneller sind als die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle im nichtangeregten Strahl, und somit die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ für die Lumineszenz nicht in Frage kommen. Prozesse dieser Art, daß nicht die angeregten Muttermoleküle lumineszieren, werden auch in /98,100/ beschrieben.

Das Emissionsspektrum in Abbildung 5.4 wurde mit einem Spektrometer gemessen, das ein Prisma als wellenlängendispersives Element verwendet und mit einem Vidikon mit OSA-System (Optischer Spektrum-Analysator) als Detektor. Damit kann das Emissionsspektrum mit einem einzigen Laserschuß aufgenommen werden. Eine Messung der Emissionsspektren, auch bei höherer spektraler Auflösung (Gitterspektrometer), weist im Lumineszenzspektrum keine Linienstruktur nach /98,101/.

- Lebensdauer und Quantenausbeute

Die Bestimmung der Lebensdauer bzw. der Zerfallsrate für $\text{Ni}(\text{CO})_3$ nach XeCl -Laseranregung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$, erfolgte in einem Zellenexperiment mit Photomultiplier. Dazu wird das zeitliche Abklingen der Lumineszenz in der Zelle mit dem digitalen Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Vor dem Photomultiplier befand sich ein Rotfilter (635nm). Es wurde bei verschiedenen Gasdrucken gemessen und bei jedem Druck 16 Zerfallskurven aufsummiert und gemittelt. Abbildung 5.5a zeigt eine typische Zerfallskurve; der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdruck war hier $6 \mu\text{bar}$. Abbildung 5.5b zeigt die logarithmische Darstellung. Wie man in Abbildung 5.5b erkennen kann, ist der Zerfall kein rein exponentieller Zerfall, sondern eher ein bi- oder triexponentieller Zerfall, was auf ein kompliziertes Zerfallsgehehen hinweist. Bei Extrapolation auf Druck Null erhält man

eine mittlere Zerfallskonstante von $k=0.065/\mu\text{s}$ und eine mittlere Lebensdauer von $\tau=15.4\mu\text{s}$. Diese Werte konnten bei einer später durchgeführten Messung der Lebensdauer im Molekularstrahl bestätigt werden.

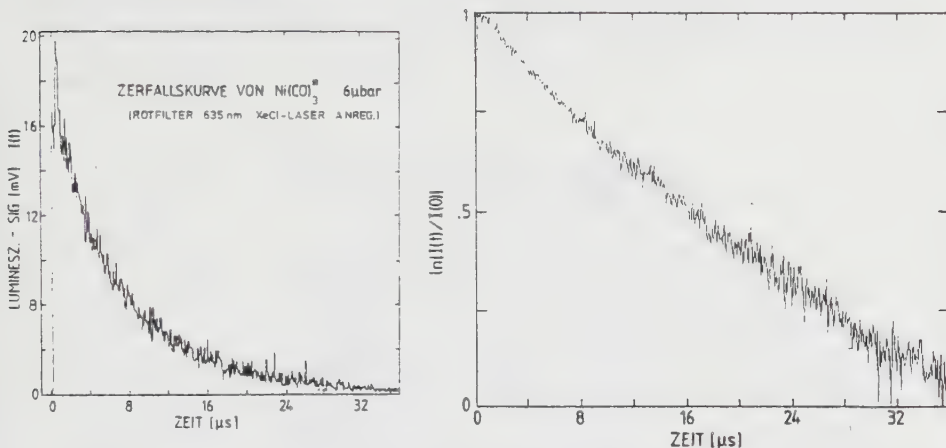


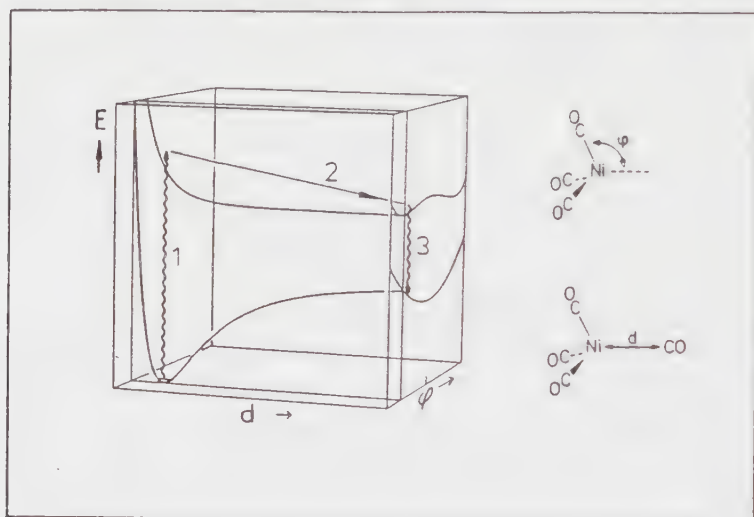
Abb.5.5: Abklingkurve (a) von Ni(CO)_4 für Wellenlängen größer als 635nm, nach XeCl-Laseranregung von Ni(CO)_4 in der Zelle, Druck 6 μbar; (b) logarithmische Darstellung.

Es wurde bereits erwähnt, daß Ni(CO)_4 nach der Einphotonenanregung mit einem XeCl-Laser in ein CO-Fragment und ein elektronisch angeregtes Ni(CO)_3 -Molekül zerfällt. Eine Abschätzung für die Quantenausbeute für diesen Prozeß ergibt einen Wert nahe eins. Dies ergab sich durch Vergleich der Fluoreszenz des Laserfarbstoffs LC 6400 mit der Lumineszenz von Ni(CO)_3 nach der Anregung bei identischer optischer Dichte, Geometrie und Eingangsintensität. Die Quantenausbeute bei KrF-Laser Anregung ist niedriger, da der weitere Zerfall im Vergleich zur Bildung von Ni(CO)_3 erhöht ist.

5.3 Zerfallsmodell für Ni(CO)_4 nach Laseranregung

Durch sehr umfangreiche Dichtefunktionalrechnungen die von Rösch und Mitarbeitern in der Abteilung Physikalische Chemie der TU München durchgeführt wurden, konnte für Ni(CO)_4 mit der LCGTO-X α Methode (LCGTO = Linear Combination of Gauß Type Orbitals) ein Energieniveauschema für Ni(CO)_4 und Ni(CO)_3 ermit-

telt werden. Auf Details dieser Rechnungen kann hier nicht eingegangen werden, sondern es wird auf die entsprechende Literatur /96,102,103/ verwiesen. Aus den Ergebnissen dieser Rechnungen läßt sich aber ein Zerfallsmodell für das angeregte $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekül angeben, das für die nachfolgenden Experimente und Diskussionen anschaulicher und aussagekräftiger ist.



1	ANREGUNG	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\xrightarrow{h\nu/4eV}$	$\text{Ni}(\text{CO})_4^*$
2	REAKTION	$\text{Ni}(\text{CO})_4^*$	$\longrightarrow$	$\text{Ni}(\text{CO})_3^* + \text{CO} \quad (\approx 1.1 \text{ eV})$
3	EMISSION	$\text{Ni}(\text{CO})_3^*$	$\longrightarrow$	$\text{Ni}(\text{CO})_3 + h\nu' \quad (\approx 2.35 \text{ eV})$

Abb.5.6: Zerfallsmodell für $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nach Laseranregung

Durch ein UV-Photon von 4-5 eV wird das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekül aus dem elektronischen Grundzustand in einen antibindenden elektronischen Zustand gebracht. Das angeregte $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekül ist aber nicht stabil, sondern zerfällt praktisch sofort, d.h. ungefähr innerhalb einer Ni-CO Schwingungsperiode von ca. 10^{-13} Sekunden, in ein CO-Fragment und ein elektronisch angeregtes $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Molekül. Das angeregte $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Molekül entsteht in einer gewinkelten Konfiguration und stabilisiert sich durch den Übergang in die planare Konfiguration im elektronischen Grundzustand von $\text{Ni}(\text{CO})_3$. Dabei kann das angeregte $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Molekül ein "rotes" Photon emittieren. Der Übergang von der gewinkelten in die planare Konfiguration ist verantwortlich

für das breite strukturlose Spektrum in Abbildung 5.4. Nach den Rechnungen ergibt sich für die maximale Energie der emittierten Photonen ein Wert von ca. 2.4 eV. Das entspricht ungefähr 19000 cm^{-1} . Bei dieser Wellenzahl beginnt auch das gemessene Emissionsspektrum, wie man aus Abbildung 5.4 entnimmt. Diese gute Übereinstimmung spricht somit für das angegebene Zerfallsmodell.

5.4. Photoionisation von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Molekularstrahl

Um die Frage zu klären, in welchem Ausmaß und bei welchen Energiedichten, bei der Laseranregung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ionische Fragmente entstehen, wurde in einem Multiphotonen-Ionisations-experiment an einem $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ Molekülstrahl in Abhängigkeit von der Laserenergiedichte die Ionenausbeute gemessen. Da dieses Experiment durchgeführt wurde, bevor die Streukammer aufgebaut war, konnte im hinteren Teil der Kollimatorkammer der Molekularstrahlapparatur ein Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt werden. Die Ionenquelle des Massenspektrometers (UTI 100) befand sich ungefähr an der jetzigen Position des zweiten Skimmers (Abb.3.1). Es handelt sich um eine Axial-Beam-Ionenquelle. Das Massenspektrometer wurde so positioniert, daß das Stabsystem parallel zur Molekularstrahlrichtung lag, und die Moleküle bzw. Ionen im Strahl so direkt ins Stabsystem gelangen konnten. Während der Photoionisationsexperimente war die Ionenquelle abgeschaltet und nur das Stabsystem, d.h. das Massenfilter in Betrieb. Damit war sichergestellt, daß nur die vom Laser erzeugten Ionen zum Meßsignal beitragen. Der Molekularstrahl wurde ungefähr 20 mm vor dem Eintritt ins Stabsystem des Massenspektrometers senkrecht vom fokussierten Laserstrahl getroffen. Zur Fokussierung wurde eine sphärische Linse mit 208 mm Brennweite benutzt. Die Linse wurde so justiert, daß das Ionensignal maximal war. Der Laserstrahl wurde vor der Linse mit einer Blende in seinem Durchmesser genau begrenzt (Blendendurchmesser 10 mm). Zwischen Linse und Blende befand sich ein dünnes Quarzplättchen. Damit wurde ein bestimmter Teil des einfallenden Laserlichts ausgeblendet und auf einen Energiemeßkopf (Laser Precision RjP 735) gelenkt. In einer vorangehenden Meßung wurde genau bestimmt, wie groß der pro-

zentuale Anteil des Laserstrahls ist, der durch das Quarzplättchen ausgeblendet wird. Die folgende Skizze zeigt schematisch den Versuchsaufbau.

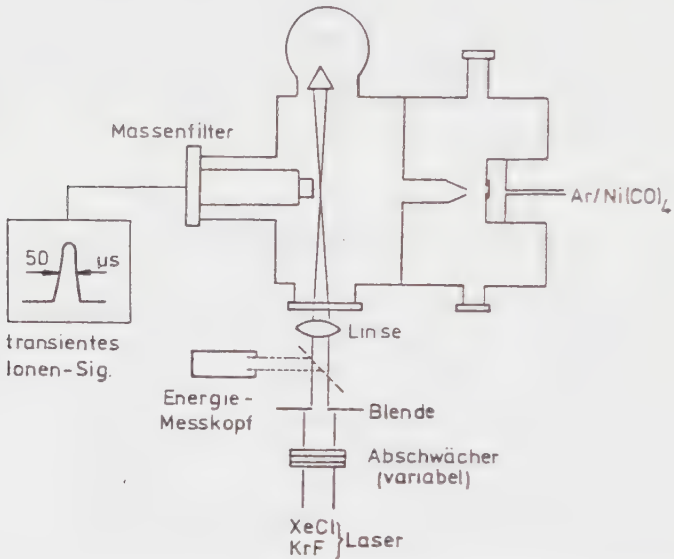


Abb.5.7: Versuchsaufbau für das Multiphotonen-Ionisations-Experiment mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Molekularstrahl.

Die hiermit gemessenen energiedichteabhängigen Ionensignale von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und der wichtigsten positiven Fragmente bei KrF- und XeCl-Laseranregung sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Da die Kurven für die einzelnen ionischen Fragmente (dargestellt für die KrF-Laseranregung) gleich verlaufen, zeigt sich, daß das Fragmentierungsmuster unabhängig von der Energiedichte des Lasers ist. Bei höheren Laserenergiedichten konnte das vollständige ionische Fragmentierungsmuster mit dem Massenspektrometer in der Strahlapparatur untersucht werden.

Das Ni^+ -Signal ist für KrF- und XeCl-Laseranregung immer etwa einen Faktor 100 größer als die übrigen Ionen-Signale. Dadurch war es auch möglich, die Meßpunkte der Kurven für sehr kleine Energiedichten in einem Zellenexperiment zu ermitteln. Denn bei sehr kleinen Energiedichten, konnten in der Strahlapparatur Messungen mit einem vertretbaren Signal-Rauschverhältnis nicht mehr durchgeführt werden. Mit einer integrierenden Nachweisttechnik sowie durch die Anregung eines größeren Gas-

volumens, d.h. von mehr $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülen konnte in der Zelle auch bei kleineren Energiedichten gemessen werden. Zusätzlich ließ sich hier die Ionenausbeute absolut bestimmen.

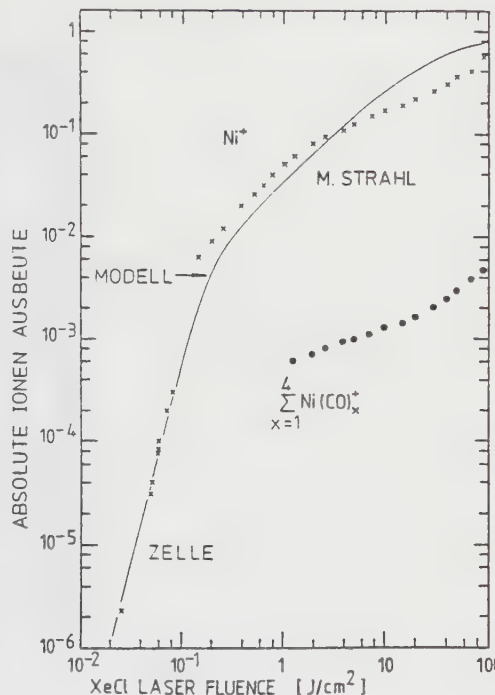
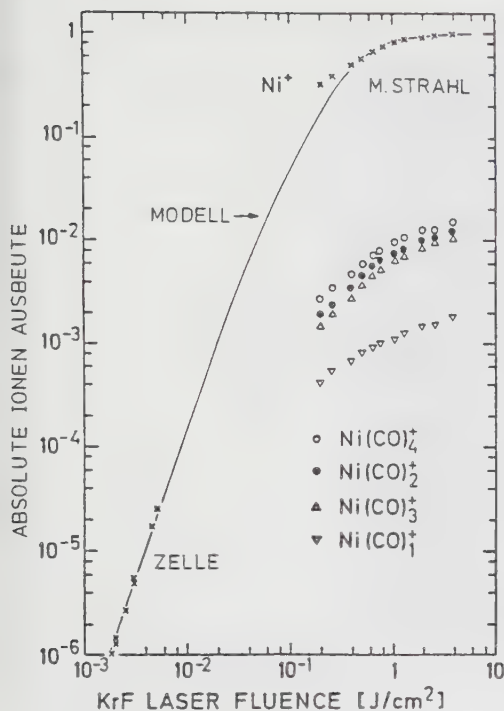
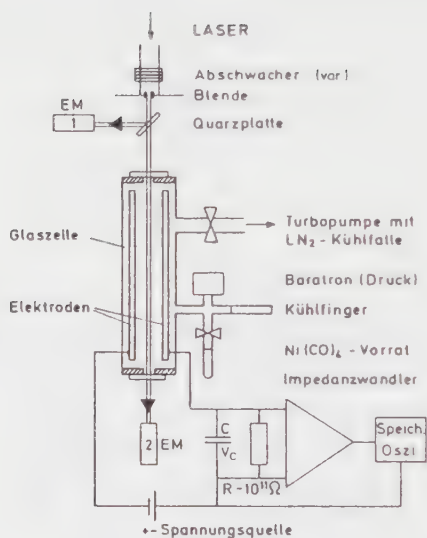


Abb.5.8: Energiedichteabhängige Multiphotonen-Ionisation von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei KrF- und XeCl-Laseranregung. Die durchgezogene Kurve ergibt sich aus einem Ratengleichungsmodell.

5.5 Zellenexperimente

- Photoionisation und Flugzeitanalyse

Die folgende Skizze zeigt schematisch den Versuchsaufbau wie er für das erwähnte Zellenexperiment verwendet wurde. Durch die langen Elektroden sowie durch die Verwendung einer elektronischen Schaltung mit integrierendem Verhalten, konnten auch bei sehr kleinen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdrucken und Laserenergiedichten Photoionisationssignale gemessen werden.



EM Energiemeßkopf

Elektrodenlänge $l = 45 \text{ cm}$

Elektrodenabstand $d = 1.5 \text{ cm}$

Abb.5.9: Versuchsaufbau des Zellenexperiments für die Messung von laserinduzierten Ladungsträgern und von Wirkungsquerschnitten.

Bei den Zellenexperimenten war der Laserstrahl nicht fokussiert, so daß nun über das exakt definierte Anregungsvolumen, sowie über eine genaue Druckmessung des Ni(CO)_4 -Partialdrucks (siehe Ende dieses Abschnitts) die absolute Ni^+ -Ionenanzahl bestimmt werden konnte.

Durch eine Flugzeit-Analyse, kann man das Ni^+ -Signal eindeutig vom Signalanteil der anderen Ladungsträger (das sind im wesentlichen nur noch die Elektronen) unterscheiden. Auch hier war selbst bei kleinsten Energiedichten das Ni^+ -Signal stets am stärksten. Der typische Ni(CO)_4 -Partialdruck zur Messung der Energiedichteabhängigkeit war $< 1 \mu\text{bar}$, wodurch eine Flugzeitanalyse möglich war.

Die folgende Abbildung zeigt typische Meßkurven der Ionsignale (nach KrF -Laseranregung) in der Zelle bei 3 unter-

schiedlichen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdrucken. Der Partialdruck beeinflusst entscheidend die Ladungsträger Dynamik.

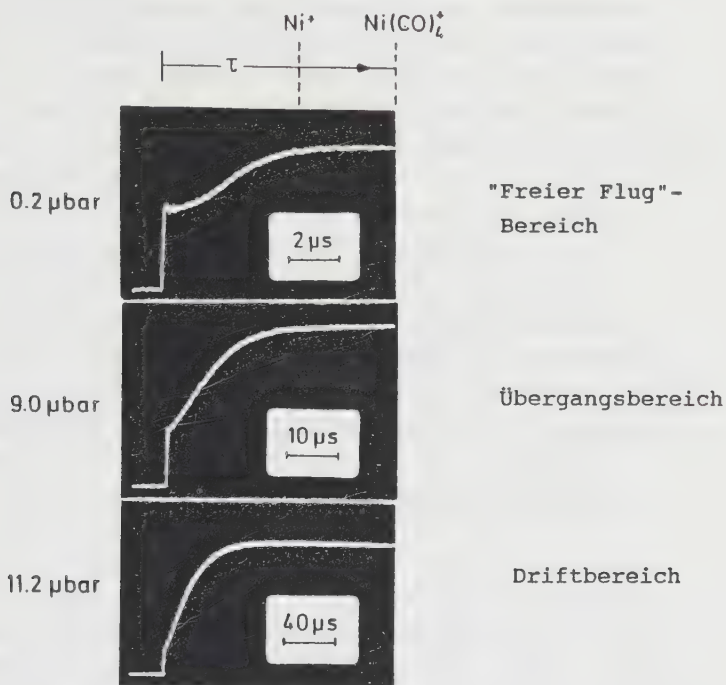


Abb.5.10: Charakteristische Ionen- und Elektronen-Signale unterschiedlichen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdrucken.

Man kann unterschiedliche Bereiche der Ladungsträgerdynamik erkennen. Im Driftbereich werden Elektronen von neutralen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülen eingefangen, was zu schweren, negativ geladenen Teilchen führt. Mittels einer solchen Messung läßt sich auch der Elektroneneinfangs-Querschnitt bestimmen [104]. Für $\text{Ni}(\text{CO})_4$ konnte hierfür bei XeCl-Laseranregung ein Wert von $4.8 \times 10^{-14} \text{cm}^2$ und bei KrF-Laseranregung von $2.9 \times 10^{-14} \text{cm}^2$ bestimmt werden.

Aus dem linearen Anstieg der Kurven in logarithmischer Darstellung in Abbildung 5.8 folgt, daß die Ionen durch den KrF-Laser in einem Prozess 3. Ordnung und im Fall des XeCl-Lasers in einem Prozess 4. Ordnung gebildet werden. (Die entsprechenden Wirkungsquerschnitte für diese Prozesse können aus den dargestellten Meßkurven ermittelt werden).

Für die gemeinsame Darstellung der Strahl- und der Daten aus den Zellenexperimenten in einer gemeinsamen Kurve, wurde angenommen, daß in der Sättigung vom Ni^+ -Signal bei KrF-Laserionisation alle angeregten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle in Ni^+ umgewandelt sind. In diesem Energiedichtebereich gibt es dann keine angeregten, lumineszierenden $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Moleküle mehr. Die Ionen-Signale bei XeCl-Laserionisation konnten dann ohne weitere Korrektur, relativ zu den KrF-Laserionisationsdaten eingezeichnet werden. Aus den Strahl- und den Zelldaten gewinnt man dann ein Gesamtbild für die absolute Ionenausbeute und das Fragmentierungsmuster für den ganzen Bereich der relevanten Laserenergiedichte. Im folgenden Abschnitt wird das Ratengleichungsmodell beschrieben, mit dem die in Abbildung 5.8 eingezeichnete, durchgezogene Kurve berechnet wurde. Zunächst wird aber noch auf einige bereits angesprochene Punkte eingegangen.

- Partialdruckmessung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Wird $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gas aus einem Vorratsgefäß in eine Zelle eingelassen und hier der Druck gemessen, so weiß man unter normalen Bedingungen nie wie groß der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdruck ist, da immer auch freies CO vorhanden ist, und zum Druck beiträgt. Die genaue Kenntnis des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdrucks ist aber für die Auswertung vieler Experimente wichtig. Der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdruck kann aber nun auch so gemessen werden, daß nach dem Einlaß von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in die Zelle, über einen an der Zelle befindlichen Kühlfinger mit flüssigem Stickstoff alles $\text{Ni}(\text{CO})_4$ wegen des höheren Gefrierpunkts, im Vergleich zu CO ausgefroren wird. Der dadurch bedingte Druckunterschied wird mit einem Messgerät (Baratron), das sehr genau Druckdifferenzen messen kann, ermittelt. Die Druckdifferenz entspricht dem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdruck. Das Vakuum in der Zelle ist, bevor $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gas eingelassen wird, so gut, daß beim anschließenden Ausfrieren von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ der Restgasdruck keine entscheidende Rolle spielt.

- Absorptionsquerschnitt

Da nun der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdruck genau bekannt ist, kann über die beiden Laser-Energiemeßköpfe (siehe Abb.5.9) die von den $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülen absorbierte Laserenergie über ein Differenz-

verfahren genau bestimmt werden. Die Energiemeßköpfe sind vorher gegeneinander geeicht worden. Man erhält nach dieser Meßmethode für die UV-Absorptionsquerschnitte von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ Meßwerte, die mit den im Spektrometer ermittelten Werten (siehe S. 62) sehr gut übereinstimmen. Die genaue Kenntnis der Absorptionsquerschnitte kann nun wiederum in anderen Experimenten zur genauen Bestimmung des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdrucks verwendet werden.

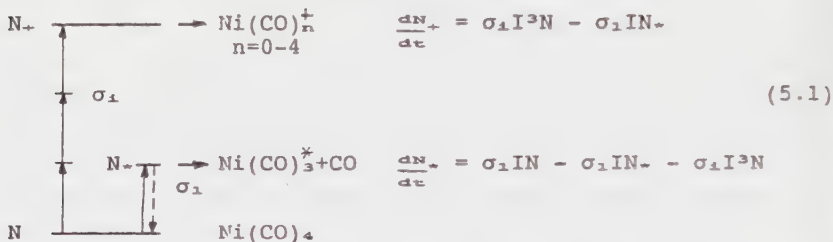
- Ionisationsquerschnitt

Im anschließenden Ratengleichungsmodell wird erläutert, warum die Bildung von Ni^+ bei KrF Laseranregung ein 3-Photonenprozeß ist. Für diesen 3-Photonenprozeß kann man aus den Zellenabmessungen den 3-Photonen-Ionisationsquerschnitt abschätzen. Es ergibt sich ein Wert von $\sigma_3 \approx 6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}$. Im Vergleich zu anderen entsprechenden 3-Photonen-Ionisationsquerschnitten ist dieser Wert sehr groß /105/.

5.6 Ratengleichungsmodell für $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nach KrF-Laseranregung

Die in Abbildung 5.8 eingezeichneten, durchgezogenen Kurven sind mit einem Ratengleichungsmodell berechnet worden. Ein geeignetes Modell zur Beschreibung der Multiphotonen-Ionisationsexperimente sollte die beiden wesentlichen Ergebnisse reproduzieren: 1. Wiedergabe des Trends der gemessenen Kurven, einschließlich Sättigung im Fall des KrF-Lasers; 2. keine Änderung im Fragmentierungsmuster, d.h. konstante Verhältnisse in den Ionen-Raten in Abhängigkeit von der Laserenergiedichte. Das Auftreten von $\text{Ni}(\text{CO})_4^+$ -Ionen in dem vorausgesetzten Prozeß 3. Ordnung bei KrF-Laseranregung ist ein wichtiger, aber auch kritischer Punkt, denn die Ionisation von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu $\text{Ni}(\text{CO})_4^+$ in einem 2-Photonenprozeß ist zwar mit dem KrF-Laser energetisch möglich (Auftritt-Potential von $\text{Ni}(\text{CO})_4^+$: 8.35eV, Tab.5.1), bedeutet aber für den Prozeß 3. Ordnung, daß die Dissoziation schneller ist als die Ionisation. Das Vorhandensein von $\text{Ni}(\text{CO})_4^+$ -Ionen bedingt, daß die gesamte Anregung im Muttermolekül stattfindet und alle ionischen Fragmente hieraus entstehen. Man kann dann eine schrittweise Anregung ausschlies-

sen und einen direkten 3-Photonen-Übergang in einen antibindenden $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Zustand als wesentlichen Anregungskanal annehmen. Die $\text{Ni}(\text{CO})_4^+$ -Ionen zerfallen dann statistisch in kleinere Fragmente, hauptsächlich in Ni^+ und CO . Der einzig wichtige andere Anregungskanal ausser dem 3-Photonen-Prozeß ist der lineare Prozeß der Anregung zu $\text{Ni}(\text{CO})_3^+$. Beide konkurrieren gegeneinander aus dem Grundzustand. Man kann damit dann das folgende Ratengleichungssystem ansetzen:



Es bedeutet: N_- die Zahl der $\text{Ni}(\text{CO})_3^+$ -Moleküle, N die Zahl der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle und N_+ die Zahl der Ni^+ -Ionen. Die stimulierte Emission (gestrichelter Pfeil) braucht hier nicht berücksichtigt werden. Die Lösung des gekoppelten Differentialgleichungssystems ergibt das nachstehende Resultat. Es wird dabei angenommen, daß der KrF-Laserpuls $\Delta t = 15 \text{ ns}$ dauert und ein Rechteckprofil hat.

$$N_+ = N_- = N \sigma_1 I^3 (\sigma_1 I + \sigma_1 I^3) (1 - \exp[-\sigma_1 I \Delta t - \sigma_1 I^3 \Delta t])$$

$$\sigma_1 I \Delta t = 2.95 \times 10^{-2} \Phi \text{ mJ/cm}^2 \quad (5.2)$$

$$\sigma_1 I^3 \Delta t = 1.93 \times 10^{-7} \Phi^3$$

Setzt man in Gl.(5.2) für die Laserenergiedichte Φ die Zahlenwerte der Skala von Abbildung 5.8 ein, bei der die Laser-Ionisation gemessen wurde, so erhält man die in Abbildung 5.8 eingezeichneten Kurven.

Die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist recht gut, wie man in Abbildung 5.8 sehen kann.

Die Verhältnisse bei der XeCl-Laserionisation sind etwas komplizierter, da man 3 konkurrierende Kanäle berücksichtigen muß. Auf weitere Angaben hierzu wird nicht eingegangen.

6. Strahlabscheidung

6.1 Beschreibung des Experiments

Um das Metallatom aus einer metallorganischen Verbindung auf einer Oberfläche abzuschleiden, muß die Verbindung aktiviert oder angeregt werden. Es gibt verschiedene Möglichkeiten für die Anregung des Moleküls. In Abbildung 2.2 wurden einige wichtige Aktivierungsmechanismen für metallorganische Verbindungen vorgestellt. Eine wichtige Aktivierungsmöglichkeit ist die photolytische Aktivierung der Moleküle in der Gasphase, und in entsprechenden Anordnungen auch noch auf der Oberfläche, mit einem Laser. In vielen Abscheideexperimenten wird das so gemacht, daß der Laser auf die Oberfläche trifft (Abbildung 2.1 rechts) und dabei die darüber befindlichen Moleküle anregt. Bei diesen Abscheidungen weiß man nicht genau in wie weit sie vom Laser selbst noch beeinflußt werden, da durch die Laser-Oberflächen Wechselwirkung noch weitere Prozesse stattfinden können, wie etwa die Aufheizung der Oberfläche oder die Auslösung von Photoelektronen.

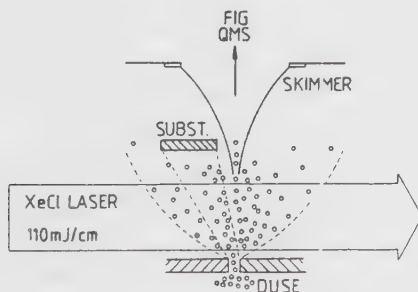


Abb.6.1: Schematische Darstellung des Strahlabscheideexperiments.

In Abscheidungen aus einem Molekularstrahl kann man die verschiedenen Prozeß-Schritte die von der Anregung bis zur Abscheidung ablaufen, unterscheiden und getrennt untersuchen. Ausserdem arbeitet man im Molekularstrahl unter stoßfreien Bedingungen, wodurch die aktivierten Moleküle mit der Oberfläche ohne vorhergehende Sekundärreaktionen, wie z.B. Clusterbildung

wechselwirken können. Abbildung 6.1 zeigt schematisch die Anordnung, wie sie für die hier durchgeführten Strahlabscheideexperimente verwendet wurde.

Etwa 20 mm von der Düse entfernt wird wie in Abbildung 6.1 skizziert, eine Goldoberfläche als Substrat im Randbezirk des Molekularstrahls positioniert. Der gepulste Ar/Ni(CO)_4 -Strahl wird senkrecht zur Ausbreitungsrichtung zwischen Düse und Skimmer mit dem unfokussierten XeCl -Laser angeregt. Der Strahlquerschnitt des Lasers ist ungefähr $10 \times 10 \text{ mm}^2$ groß und die Pulsenergie beträgt etwa 110 mJ. Die Energiedichte ist damit zu gering, um genügend ionische Fragmente zu erzeugen, und es entstehen im wesentlichen Ni(CO)_3 -Moleküle. (Vom angeregten Strahl vermittelt das Foto in Abbildung 4.5 einen Eindruck). Ein Teil der elektronisch angeregten Ni(CO)_3 -Fragmente bewegt sich auch auf das Au-Substrat zu. Während der Laufzeit werden viele Ni(CO)_3 -Moleküle durch Abstrahlung eines "roten" Photons abgeregt, da die mittlere Lebensdauer $\approx 15 \mu\text{s}$ beträgt, die Flugstrecke vom Anregungsbereich zum Substrat im Mittel 2,5 cm beträgt, und die mittlere Fluggeschwindigkeit der Ni(CO)_3 -Fragmente $\approx 700 \text{ m/s}$ ist.

Das bedeutet daß praktisch nur unangeregte, inaktive Ni(CO)_4 -Moleküle und hauptsächlich abgeregte Ni(CO)_3 -Fragmente auf die Oberfläche treffen. Bei der Abscheidung von Ni aus Ni(CO)_4 sollte es möglich sein, das Ni-Atom an die Oberfläche zu binden, wenn es gelingt einen CO-Liganden vom Ni(CO)_4 -Molekül zu entfernen, und damit das im Tetraeder isolierte Ni-Atom in Kontakt mit der Oberfläche zu bringen, ca dann ein planarer, reaktiver Ni(CO)_3 -Komplex entsteht. Die Oberfläche katalysiert dann den weiteren Zerfall des Moleküls, die restlichen 3 CO-Liganden dissoziieren ab und das Ni-Atom kann gebunden werden. Nach dem im Abschnitt 5.3 besprochener Zerfallsmodell für Ni(CO)_4 , wird aus Ni(CO)_4 durch die photolytische Aktivierung dieser reaktive Ni(CO)_3 -Komplex gebildet. Von den im Strahl erzeugten Ni(CO)_3 -Fragmenten haben dann viele die Möglichkeit, so auf die Oberfläche zu stoßen, daß das Ni-Atom katalytisch freigesetzt und an die Au-Oberfläche gebunden wird. Dieser Prozeß ist energetisch möglich wie die nachfolgende Tabelle /15/ im Fall des Ni(CO)_4 -Moleküls zeigt. In der Tabelle sind die energetischen Verhältnisse und thermodynamische Daten von zwei weiteren Molekülen zum Vergleich mit angegeben.

	Ni(CO) ₄	W(CO) ₆	Cd(CH ₃) ₂
Mittlere Bindungsenergie $1/x \text{ ML}_x(\text{g}) \rightarrow 1/x \text{ M}(\text{g}) + \text{L}(\text{g})$	1.5	1.8	1.4
Energie für die Gasphasen- Dissoziation $\text{ML}_x(\text{g}) \rightarrow \text{M}(\text{g}) + x\text{L}(\text{g})$	6.1	11.0	2.8
Atomisierung/Sublimations Energie $\text{M}(\text{s}) \rightarrow \text{M}(\text{g}) - \varphi\text{H}_x$	4.5	8.8	1.2
Energie für die $\text{ML}_{x-1}(\text{g})$ Oberflächen-Dissoziation $\text{ML}_{x-1} - \varphi\text{H}_x \rightarrow \text{M}(\text{s}) + (x - 1)\text{L}(\text{g})$	0.1	0.4	0.3

Tab.6.1: Thermodynamische Daten von metall-organischen Verbindungen die für LCVD-Prozesse benutzt werden; (Energien in eV) /15/.

Der Energieaufwand für eine vollständige Dissoziation in der Gasphase ist beträchtlich, vor allem für W(CO)₆, und wie man weiß, läuft eine Wolframabscheidung nur über eine UV-Multi-photonen-Anregung. Die letzte Reihe der Tabelle weist jedoch auf einen sehr günstigen Kanal für die Abscheidung hin. Wird durch einen entsprechenden Prozeß, wie z.B. bei der photolytische Dissoziation, ein Ligand entfernt, so entsteht ein koordinativ ungesättigter Komplex mit einer freien reaktiven metallischen Bindung. Reagiert dieser Komplex mit der Oberfläche, so kann durch den Gewinn an Sublimationsenergie die Dissoziation weiterer Liganden bewirkt werden. Man kann deshalb sagen, daß die Oberfläche den Prozeß katalysiert. Aus den Zahlenwerten der letzten Reihe der Tabelle erkennt man, daß es für diesen Prozeß nur eine kleine Energiebarriere gibt.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

Mit dem Strahlabscheideexperiment kann untersucht werden, wie effektiv ein Metallatom aus einem für die Abscheidung aktivierten Komplex, hier z.B. Ni aus Ni(CO)₃^{*} und Ni(CO)₃, in einem "Einfach"-Stoß mit der Oberfläche aus dem Komplex frei-

gesetzt und an die Oberfläche gebunden wird. Läßt man einige tausend angeregte Gaspulse (hier: $\text{Ar/Ni(CO)}_4 = 9.4/1$) in der in Abbildung 6.1 dargestellten Weise mit der Oberfläche reagieren, so kann man bereits mit bloßem Auge eine intensive Abscheidung erkennen, die auch die unterschiedlichen Teilchendichte- und dichte-Verhältnisse im Molekularstrahl-Randbereich wiedergibt. Auf dem Teil des Substrates das der Strahlachse am nächsten war, ist die Abscheidung deutlich sichtbar stärker. Dies wird auch durch eine quantitative und qualitative Analyse, die an der Au-Oberfläche und der darauf abgeschiedenen Nickelschicht durchgeführt wurde, bestätigt. Eine Energiedispersive Röntgen-Fluoreszenzanalyse (EDAX) mit einem System für oberflächenempfindliche Messungen [106], zeigt, daß es sich bei der abgeschiedenen Schicht um eine reine Nickelschicht handelt. Die quantitative Messung, mittels Vergleich mit einer Standardprobe, erbrachte ja nach Meßposition folgende Werte für die Flächendichte der Ni-Atome (Abbildung 6.2 links):

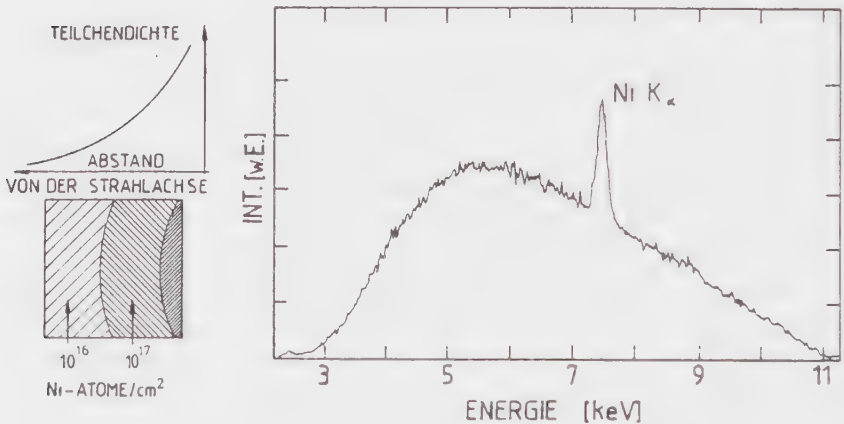


Abb.6.2: Ergebnisse der EDAX-Analyse der Probe aus der Strahlabscheidung. Links: schematische Darstellung der Dichteverteilung, man erkennt das Molekularstrahlprofil. Rechts: EDAX-Spektrum der dem angeregten Strahl ausgesetzten Goldoberfläche.

Die Analyse einer Referenzprobe, die genau den gleichen Bedingungen ausgesetzt war (d.h. gleiche Vorbehandlung, gleiche

Vakuumbedingungen usw.), sich aber nicht im Ar/Ni(CO)_4 -Strahl befand, zeigte ein EDAX-Spektrum ohne den Nickelpeak.

Eine Abschätzung für die Gesamtzahl der angeregten Moleküle die auf die Oberfläche treffen (dies waren für diese Abscheidung in 40000 Gaspulsen ca. $10^{16} - 10^{17}$ Ni(CO)_3 -Moleküle, d.h. $\approx 10^{17}$ pro cm^2) zeigt, daß die photolytische Aktivierung und Abscheidung aus dem Strahl sehr effizient abläuft. Eine Abschätzung für die Abscheiderate erbringt einen Wert von ≈ 50 Monolagen Nickel pro Sekunde. Bei Berücksichtigung der Teilchendichte im Strahl, kann dieser Wert mit anderen experimentellen Abscheideraten verglichen werden.

Das Abscheideexperiment spricht damit aber auch für die Gültigkeit der Modellannahme, daß es beim Ni(CO)_4 -Molekül schon ausreicht, eine koordinativ ungesättigte Metall-Bindung zu schaffen (d.h. einen CO-Liganden zu entfernen), um die Nickelabscheidung auszulösen. Für oktaedrische Komplexe z.B. dürfte die Minimalzahl 1, wie für tetraedrische Komplexe, der zu entfernenden Liganden auf Grund sterischer Effekte größer sein /107/. Daß die katalytische Zerlegung des Ni(CO)_3 -Komplexes auf der Oberfläche energetisch begünstigt wird, wurde schon durch die Angabe einiger thermodynamischer Daten für Ni(CO)_4 in Tabelle 6.1 erläutert.

7. Streuexperimente mit Nickeltetracarbonyl

7.1 Das Streuverhalten von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Vergleich mit Argon

Die ersten Streuexperimente in der Apparatur wurden mit einem gepulsten $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülstrahl an einer auf poliertem Kupfer aufgedampften Goldschicht durchgeführt, die während der Experimente eine Temperatur von ≈ 320 K hatte.

Die Problematik der Oberflächenbeschaffenheit dieser Probe wurde in Abschnitt 3.4 erläutert. Da Oberflächenrauigkeit und Adsorbate das Streuverhalten stark beeinflussen können [108,109], sollte deshalb zunächst einmal die Frage geklärt werden, was für ein "Streusignal" man bei der Streuung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülen an einer solchen Oberfläche überhaupt bekommt.

Im Hinblick auf das Experiment mit elektronisch angeregtem $\text{Ni}(\text{CO})_3$, für das eine hohe $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Dichte vorteilhaft ist, wurde ein Mischungsverhältnis $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ von 9.4/1 gewählt. Der Strahl hatte damit die in Kapitel 4 beschriebenen Eigenschaften. Die Messungen wurden so durchgeführt, daß mit dem Massenspektrometer, bei Einstellung auf eine feste Masse, die transienten Signale der Molekularstrahlpulse aufgezeichnet wurden. Man mißt dann praktisch die zeitliche Änderung der Teilchendicht beim Durchflug des Gaspulses durch die Ionenquelle des Massenspektrometers. In allen Messungen mit Elektronenstoßionisation war die Elektronenenergie 61 eV. Die Molekularstrahlpulse werden in gestreuter Position P_{Gest} (hauptsächlich in spekularer Richtung) sowie zum Vergleich in der Referenzposition gemessen. In Abbildung 3.1 und 7.8 ist dargestellt, was man unter der Referenzposition versteht.

Da sich die Ionenquelle des Massenspektrometers in der Streuebene auf einem Kreis (Radius 3 cm) um die Probenmitte bewegen läßt, sind die Laufstrecken der Moleküle ab der Probe zur Referenzposition und zur gestreuten Position identisch. Dadurch läßt sich in einfacher Weise ein zeitlicher Vergleich der Signale in diesen beiden Positionen durchführen, und man kann somit gut Laufzeitunterschiede messen, was Rückschlüsse auf den Wechselwirkungsprozeß zuläßt.

In Abbildung 7.1 ist ein Beispiel eines $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gaspulses dargestellt, der in Referenz- und Streuposition mit dem Massenspektrometer gemessen wurde. Abbildung 7.1a zeigt die zeit-

liche Pulsform mittels der Argon-Ionen und Abbildung 7.1b den Puls über das NiCO^+ -Ionensignal. Ni(CO)_4 zerfällt bei Elektronenstoß in der Ionenquelle in verschiedene ionische Fragmente, hauptsächlich in NiCO^+ , Ni^+ , Ni(CO)_3^+ und Ni(CO)_4^+ .

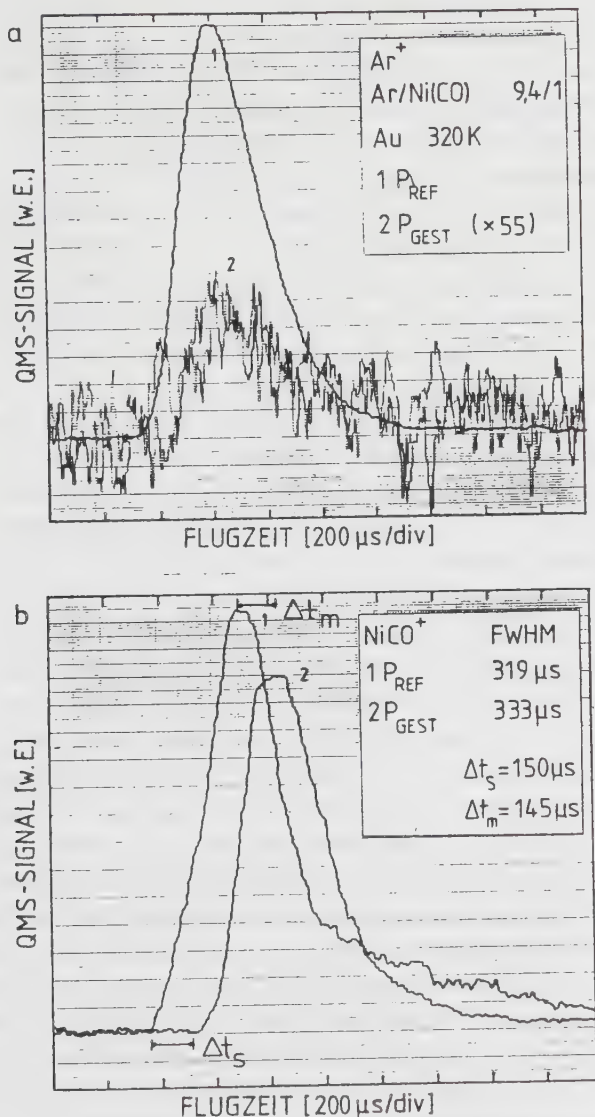


Abb.7.1: Ein Ar/Ni(CO)_4 -Strahl, gestreut an einer Au-Oberfläche, Temp. 320 K; $\theta_i = \theta_r = 45^\circ$

Somit kann man sich die Gaspulse auch über die verschiedenen Fragmente anschauen. Da die Fragmente NiCO^+ und Ni^+ vergleichbar intensiv und stärker als die anderen Fragmente sind, wurde der Gaspuls über NiCO^+ dargestellt. Im Folgenden werden hier nur die Fragmente mit dem häufigsten Nickelisotop, dem Isotop ^{58}Ni , als Beispiele angegeben.

Bereits aus dieser einfachen Flugzeitmessung erkennt man einen deutlichen Unterschied im Streuverhalten von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Vergleich zu Argon. Ein quantitativer Vergleich der Argonsignale untereinander in Referenz- und Streuposition zeigt, daß durch die Streuung die Argonverteilung intensitätsmäßig stark verringert wird. Nimmt man vorerst an, Argon wird (hauptsächlich auf Grund der rauen Oberfläche) in eine cosinusförmige Winkelverteilung gestreut, dann ist das Verhältnis der Signale wie in Abbildung 7.1a gemessen, naheliegend; das Argon-Signal in P_{GEST} ist ca. 190 mal kleiner als in P_{REF} . Bei einer rein cosinusförmigen Winkelverteilung würde man etwa ein um den Faktor 200 mal ($N(\theta) = N_0(A/R)^2 \cos\theta$) kleineres Signal erwarten. Dagegen spricht dann aber völlig der Vergleich der Signalintensitäten von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Referenz- und Streuposition. Denn der Vergleich zeigt in der Streuposition ein fast gleich großes Massenspektrometersignal wie in der Referenzposition. Beide Messungen wurden dabei exakt unter den gleichen Bedingungen gemessen. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da man erwarten würde, daß durch den Streuprozess die Signalintensität in P_{GEST} , im Vergleich zur Signalintensität in P_{REF} deutlich kleiner sein sollte. Nimmt man nämlich für die Streuung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ die gleiche Abschwächung an wie bei Argon, so ergibt sich für $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ein etwa um den Faktor 150 zu großes Signal in der Streuposition. (Beide NiCO^+ -Signale wurden im Vergleich zum Ar^+ -Signal in P_{REF} mit 5-fach höherer Oszilloskopempfindlichkeit aufgezeichnet.) Man beobachtet also ein völlig anderes Streuverhalten von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als von Argon, was die Vermutung nahe legt, daß $\text{Ni}(\text{CO})_4$ stark spekulär gestreut werden muß. Dagegen sprechen aber wiederum andere experimentelle Fakten, wie sich anschließend zeigen wird.

Bei den $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Signalen fällt weiterhin der relativ große zeitliche Unterschied von ca. 140-150 μs in den Ankunftszeiten der Gaspulse im Massenspektrometer zwischen Referenz- und Streuposition auf. Bei den Argon-Signalen ist dies nicht zu

beobachten. Da die Wegstrecken der Teilchen ab der Oberfläche zum Massenspektrometer in Referenz- und Streuposition gleich sind (30 ± 2 mm) und der große Zeitunterschied somit nicht durch einen Unterschied in den Laufstrecken erklärt werden kann (dazu ist der Zeitunterschied auch viel zu groß), folgt, daß die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle nach der Streuung wesentlich langsamer sein müssen oder eine "längere" Verweildauer auf der Oberfläche haben, bevor sie im Massenspektrometer nachgewiesen werden können. Damit ist gemeint, daß die Moleküle adsorbiert werden und mit einer niedrigen Rate wieder desorbiert werden. Vermutlich tragen auch beide Effekte zum Unterschied in den Ankunftszeiten bei, jedoch können hier die einzelnen Einflüsse nicht durch eine Messung unterschieden werden.

Über die Beziehung $v_x = s / (s/v_1 + \Delta t)$ kann die Geschwindigkeit der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle nach der Streuung abgeschätzt werden. Mit $s = 3\text{cm}$ als Abstand zwischen Oberfläche und Massenspektrometer, mit $\Delta t = 150 \mu\text{s}$ als Laufzeitunterschied sowie mit $v_1 \approx 650\text{m/s}$ als der Geschwindigkeit der schnellsten Moleküle vor der Streuung, ergibt sich ein Wert von $v_x \approx 153\text{m/s}$ für die Geschwindigkeit der schnellsten Moleküle nach der Streuung. Das ist ein sehr niedriger Wert, denn die mittlere thermische Geschwindigkeit von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ist bei $T_s = 320 \text{ K}$ (Temperatur der Oberfläche) $\langle v \rangle_{\text{therm}} = 199\text{m/s}$. Es muß jedoch beachtet werden, daß bei Anwendung der obigen Beziehung zur Abschätzung der Geschwindigkeit der Moleküle nach der Streuung, eine Verweildauer der Moleküle auf der Oberfläche, die für $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sehr groß sein könnte, nicht berücksichtigt wurde. Man kann nun aber folgende Betrachtung durchführen. Die mittlere Geschwindigkeit im einlaufenden Strahl ist $\langle v \rangle_1 \approx 545\text{m/s}$; nimmt man an, die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle verlassen die Oberfläche mit der Temperatur $T_s = 320 \text{ K}$, d.h. mit $\langle v \rangle_2 = \langle v \rangle_{\text{therm}} = 199\text{m/s}$, dann würde das einem Laufzeitunterschied von $\Delta t = s / \langle v \rangle_2 - s / \langle v \rangle_1 \approx 95 \mu\text{s}$ entsprechen. Da man aber auch für die Moleküle mit mittlerer Geschwindigkeit (Pulsmaximum) nach der Streuung $\Delta t \approx 145 \mu\text{s}$ mißt, hätten die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle demzufolge eine mittlere Verweildauer von $\approx 50 \mu\text{s}$ auf der Oberfläche. Dies ist eine relativ lange Verweildauer und bedeutet, daß es auch eine relativ große Adsorptions- bzw. De-

sorptionswärme für $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auf der verwendeten Oberfläche gegeben müßte. Die Adsorptionswärme kann über die Gleichung

$$\tau_R = h/k_B T_S \cdot \exp(E_d/k_B T_S) \quad (7.1)$$

bestimmt werden (E_d =Adsorptionswärme, h =Plancksche Konstante). Diese Gleichung wurde von Frenkel /110/ zur Beschreibung der Desorptionskinetik in erster Ordnung abgeleitet. (Die Anzahl der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle im Gaspuls, die auf die Oberfläche treffen, $\approx 10^{11}$, ist wesentlich kleiner als die Zahl der verfügbaren Bindungsplätze auf der Oberfläche, $\approx 10^{15}/\text{cm}^2$, d.h. es gibt keine Wechselwirkung der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle auf der Oberfläche untereinander.) Aus der obigen Gleichung für τ_R erhält man mit $\tau_R=50\mu\text{s}$ und $T_S=320\text{ K}$ für die Adsorptionswärme den Wert $E_d \approx 12\text{ kcal/mol}$, was $\approx 0.5\text{ eV}$ pro Molekül entspricht; d.h. die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle wären bereits stärker gebunden als in einem Physisorptions-Potential. In Abbildung 7.2 ist für verschiedene Adsorptionswärmen die Verweildauer τ_R als Funktion der Oberflächentemperatur dargestellt. Der Wert 7.4 kcal/mol ist die Adsorptionswärme von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auf Nickel /110/ und soll zum Vergleich dienen. Die Abschätzung der Adsorptionswärme mit $E_d \approx 12\text{ kcal/mol}$ liefert größenordnungsmäßig zwar einen sinnvollen Wert, hätte aber zur Konsequenz, daß die Verweildauer auf einer Goldoberfläche bei einer Temperatur von $T_S=200\text{ K}$ im Sekundenbereich liegen würde (Abbildung 7.2) und man praktisch keine Desorption im μs -Bereich mehr sehen könnte. Die Streuexperimente mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ an einer Goldoberfläche mit $T_S=200\text{ K}$ zeigen aber ein anderes Verhalten. Man beobachtet zwar nach der Streuung einen zu etwas langsameren Zeiten hin verschobenen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Puls, im Vergleich zu dem an der Goldoberfläche mit $T_S=315\text{ K}$ gestreuten Puls, das Signal von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in P_{GEST} bei $T_S=200\text{ K}$ ist aber immer noch vergleichbar groß und mit einer so extrem kleinen Desorptionsrate von $k_d=1/\tau_R \approx 1/\text{s}$ sicher nicht zu erklären. Nimmt man an, die Adsorptionswärme von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auf der verwendeten Oberfläche ist vergleichbar mit der auf Nickel, dann ist die Verweildauer auf der Oberfläche immer noch relativ lang (einige μs), spielt aber für die Messung der Flugzeitverteilung bei der verwendeten Zeitauflösung keine Rolle mehr. Das bedeutet, daß der große Zeitunterschied in den

Ankunftszeiten durch eine sehr viel kleinere Geschwindigkeit nach der Streuung erklärt werden kann.

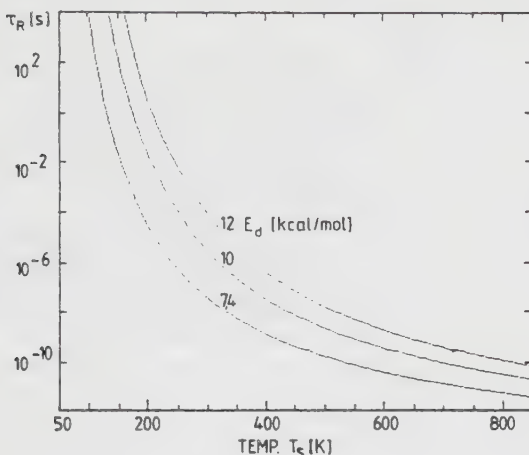


Abb. 7.2: Mittlere Verweildauer τ_R für verschiedene Adsorptionswärmen E_d als Funktion der Temperatur.

Eine hohe Adsorptionswärme bzw. lange Verweildauer sollte sich auch in einer breiten annähernd cosinusförmigen Winkelverteilung der gestreuten Moleküle bemerkbar machen, da die Moleküle dann "genügend" Zeit zur Thermalisierung mit der Oberfläche haben und ohne Erinnerung an ihren Eingangszustand desorbieren. Die Schwingungstemperatur nach der Streuung müßte dann wesentlich höher sein als im Strahl. Beide Effekte, cosinusförmige Winkelverteilung und höhere Schwingungstemperatur nach der Streuung, konnten durch weitere Messungen bestätigt werden. (Dies macht aber wiederum die einfache Erklärung des großen Signals von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in P_{GEST} durch die Annahme einer praktisch nur spekularen Streuung nicht mehr möglich.)

Zunächst folgt ein kurzer Vorgriff auf die Ergebnisse der Kalorimetermessungen mit einem $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahl, um den Effekt der starken inelastischen Wechselwirkung mit Schwingungsanregung der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle bei der Streuung bereits hier zu verdeutlichen. Da die mittlere Geschwindigkeit in

Strahl vor der Streuung $\langle v \rangle_1 \approx 545 \text{ m/s}$ beträgt und nach der Streuung thermisch, oder noch kleiner ist, d.h. im Bereich unter $\approx 199 \text{ m/s}$ liegt, verlieren die Moleküle kinetische Energie, die entweder in interne Freiheitsgrade der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle umgewandelt werden kann oder an die Oberfläche abgegeben wird und diese erwärmt.

Mit dem Kalorimeter (siehe Abschnitt 9.2) mißt man jedoch eine Abkühlung, d.h. einen Energieverlust für die Oberfläche, wenn man entsprechend einen $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahl an der Kalorimeteroberfläche streut. (Die Kalorimeteroberfläche besteht zwar aus Aluminium, man beobachtete hier aber in den Experimenten keinen meßbaren Unterschied im Streuverhalten von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ an der Gold- bzw. Aluminiumoberfläche). Die Abkühlung der Kalorimeteroberfläche könnte folgende Erklärung haben: Die sich im Strahl befindlichen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle sind rotations- und schwingungsmäßig kalt. Durch die Wechselwirkung mit der "wärmeren" Oberfläche, wird in die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle soviel Energie übertragen, daß die kinetische Energie der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle abnimmt und noch der Oberfläche Energie entzogen wird. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ besitzt viele niederfrequente Schwingungsmoden, die bei der Expansion aus der Düse besonders effektiv abgekühlt werden können, wie man aus anderen Strahlexperimenten mit polyatomaren Molekülen, die ebenfalls über niederfrequente Schwingungen verfügen, weiß /67,86,87/. Um diese starke Abkühlung wieder auszugleichen, wird beim Streuprozess sogar noch Energie der Oberfläche bzw. des Festkörpers verwendet.

Um diese plausible Erklärung beweisen zu können, müßte man eine genaue Energiebilanz für den Strahl und die Oberfläche vor und nach der Streuung aufstellen. Dies ist aber nur ungenau möglich, da sowohl die genaue $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Teilchendichte im Strahl, wie auch die Rotations- und Vibrations-Temperatur vor und nach der Streuung nicht vorliegen.

Für die Aufheizung der Schwingungsfreiheitsgrade der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle bei der Streuung gibt es jedoch einen indirekten experimentellen Beweis. Bei Molekülen wird das Fragmentierungsmuster durch die Besetzung der Schwingungszustände, d.h. durch die Temperatur beeinflusst /112,113/. Man kann somit das Fragmentierungsmuster als eine Art Thermometer für die Vibrationstemperatur benutzen /114/. Wie in Abschnitt 7.4 gezeigt

wird, ließ sich nach der Streuung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sowie von thermalisiertem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gas ein fast identisches Fragmentierungsmuster messen. Von diesen Fragmentierungsmustern unterscheidet sich aber das Fragmentierungsmuster von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Molekularstrahl deutlich. Aus diesem Vergleich und den Kalorimetermessungen folgt indirekt, daß die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle beim Streuprozeß viel Energie in die im Strahl abgekühlten Schwingungs- und Rotations-Freiheitsgrade aufnehmen müssen; die Abschätzung der Geschwindigkeiten nach der Streuung zeigt, daß dies auch auf Kosten der Translationsfreiheitsgrade geht. Weiterhin wird in Abschnitt 7.4 durch die Betrachtung einer Energiebilanz für die interne Energie von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülen im Strahl und nach der Streuung die obige Interpretation der Anregung der Schwingungsfreiheitsgrade unterstützt.

7.2 Winkelverteilungen von gestreuten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülen

Durch die Messung der Winkelverteilung von gestreuten Teilchen können wichtige Informationen über den Streuprozess gewonnen werden, wie dies durch Abbildung 2.4 verdeutlicht wird. Dies setzt jedoch voraus, daß die Oberfläche "glatt" sein muß. Mit He-Streumessungen kann man z.B. untersuchen, ob eine Oberfläche über makroskopische laterale Abmessungen hinweg, mikroskopisch "eben" ist, d.h. wenig Gitterfehler (Versetzungen, Stufen usw.) oder Adsorbate aufweist. Gitterfehler und auch Adsorbate führen zu einer Verbreiterung des gestreuten He-Strahls /109,115/. Die "mikroskopische Glattheit" ist bei den hier verwendeten Oberflächen sicher nicht gegeben, was sich auch durch das kleine Streusignal von Ar zeigte, und bei He (z.B. in den He/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Messungen) ließ sich gestreut praktisch überhaupt kein He-Signal mehr nachweisen.

Hingegen ließen sich für $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und SO_2 sowohl nach der Streuung an der Gold- wie auch an der Aluminium-Oberfläche gut Winkelverteilungen messen. Die Massenspektrometer-Signale konnten nach der Streuung immer mit sehr gutem Signal-Rausch-verhältnis nachgewiesen werden.

Abbildung 7.3 zeigt eine Winkelverteilung für gestreute $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle im Vergleich mit einer rein cosinusförmigen Verteilung. Für jeden Streuwinkel θ_x wurde die Fläche $F(\theta_x)$ des Ni^+ -Signals des gestreuten Gaspulses ermittelt und dann $F(\theta_x)/F(\theta_x=15^\circ)$ über θ_x aufgetragen. Die Temperatur der Goldoberfläche war $T_s = 327 \text{ K}$, und $\theta_i = 45^\circ$. Da die Apparatur nicht für die Messung von gut aufgelösten Winkelverteilungen konzipiert war, beträgt die Winkelauflösung nur etwa 10° ; Streuwinkel $\theta_x < 15^\circ$ können nicht mehr gemessen werden, da das Massenspektrometer dann den einlaufend Strahl stört. Weiterhin wirkt sich auch die Größe der Auftrefffläche des Molekularstrahls auf die Oberfläche auf die Winkelauflösung aus; der Molekularstrahldurchmesser auf der Oberfläche beträgt ungefähr 3mm. Trotzdem kann man durch die Messung der Winkelabhängigkeit des Signals der gestreuten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle die wichtige Frage klären, ob die Streuung überwiegend spekulär oder stark winkelverbreitert ist.

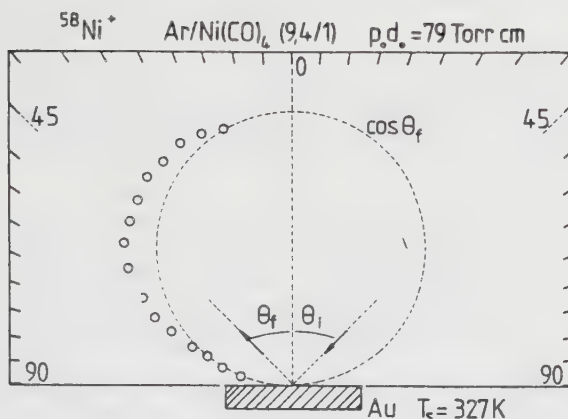


Abb.7.3: Winkelverteilung (o) von Ni(CO)_4 , gestreut an einer Goldoberfläche (Temp.327 K). Die gestrichelte Kurve ist eine cos-Verteilung.

Die Winkelverteilung von Ni(CO)_4 weicht im gemessenen Bereich wenig von der reinen Cosinus-Verteilung ab. Man kann aber auch erkennen, daß ein Teil der Moleküle noch schwach bevorzugt in spekularer Richtung (45°) gestreut werden. Die Winkelverteilung weist auf eine überwiegend stark inelastische Wechselwirkung hin. Die Impulskomponenten sind nach der Streuung im Vergleich zum einfallenden Gaspuls stark winkelverteilt. Dies kann zum einen durch die Oberflächenrauigkeit hervorgerufen werden, zum anderen aber auch durch eine inelastische Wechselwirkung mit der Oberfläche, bei der die Moleküle ihre Erinnerung an den Eingangsimpuls verlieren. Ein Einfang (Trapping) in einem bindenden Molekül-Oberflächenpotential mit anschließender Desorption könnte eine solche Winkelverteilung bewirken. Beim Einfang im Potential können die Moleküle dann mit der Oberfläche wechselwirken und Energie und Impuls austauschen. Wenn die Verweilzeit im Potential lang genug ist, können die Moleküle mit der Temperatur der Oberfläche, bevorzugt in Richtung der Oberflächennormalen, desorbiert werden, was dann zu einer cosinusförmigen Verteilung führt.

Die Rauigkeit der Oberfläche spielt bei Streuprozessen bei Einfallswinkeln $\theta_i > 0^\circ$ eine wichtige Rolle. Denn durch die

Rauhigkeit der Oberfläche werden die Impulskomponenten der Teilchen parallel zur Oberfläche durch laterale Kräfte stark beeinflusst. Dies wird in einer Arbeit von Hermans et al /116/ gezeigt. Durch die Wirkung von lateralen Kräften kommt es zu erheblichen Drehimpulsänderungen in Betrag und Richtung. In bestimmten Fällen läßt sich auch eine Drehimpuls-Polarisation feststellen.

In weiteren Experimenten wurden noch Winkelverteilungen für $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nach der Streuung an einer (aufgedampften) Goldschicht bei einer Oberflächentemperatur von 200K und 560K, und für SO_2 an einer (nur mechanisch polierten) Aluminiumoberfläche bei 315 K gemessen. Es ergaben sich immer annähernd cosinusförmige Winkelverteilungen. Dies liegt wahrscheinlich zum einen an der Oberflächenrauigkeit der verwendeten Proben, zum anderen aber auch daran, daß mit großen, leicht polarisierbaren Molekülen gearbeitet wird bzw. mit Molekülen die ein Dipolmoment besitzen, sodaß sicher Wechselwirkungsprozesse beteiligt sind die zu einer inelastischen Streuung führen und auch zu einer Verbreiterung der Winkelverteilung beitragen.

Bei der Streuung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ an der Goldoberfläche bei verschiedenen Oberflächentemperaturen, zeigte sich in der Winkelverteilung nur ein geringer Einfluß der Temperatur auf die Form der Winkelverteilung (weshalb auf eine Abbildung verzichtet wird). Man kann zwar bei $T_s=560\text{K}$ die bevorzugte Streuung in spekulärer Richtung erkennen, sie ist jedoch nicht deutlicher ausgeprägt als bei $T_s=327\text{K}$. Hingegen ist in der Winkelverteilung bei $T_s=200\text{K}$ die bevorzugte spekulare Streurichtung nicht mehr zu sehen.

Da für die Experimente keine zustandsspezifische Analyse der gestreuten Moleküle vorgesehen war, ließen weitere Messungen der Winkelverteilung einen weiteren Einblick in die Dynamik des Streuprozesses nicht erwarten und wurden deshalb auch nicht weiter verfolgt. Die Kenntnis der (ungefähren) Form der Winkelverteilung wird jedoch für die Auswertung der Streuexperimente mit den elektronisch angeregten Molekülen wichtig werden.

7.3 Streuexperimente mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ an einer Goldoberfläche unterschiedlicher Temperatur

Bei der Wechselwirkung von Teilchen mit Festkörperoberflächen ist die Oberflächentemperatur ein wichtiger Parameter, da sie ein Maß für den Energieinhalt des Festkörpers ist und somit das "Wärmebad" charakterisiert. Energietransferprozesse bei Streuexperimenten, wie auch die Kinetik der Adsorption und Desorption werden deshalb durch die Temperatur beeinflusst sein. Umgekehrt kann man dann aus Streuexperimenten bei unterschiedlichen Probertemperaturen etwas über den Wechselwirkungsprozeß erfahren.

Im Hinblick auf die Oberflächenprozesse bei der pyrolytischen Gasphasenabscheidung sind Fragen wichtig, die die Wechselwirkung von Molekülen mit "heißen" Oberflächen betreffen. Um den Prozeß der Metallabscheidung von z.B. Ni aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auf einer Oberfläche in Gang zu bringen, müssen die Moleküle aktiviert werden, damit das Nickelatom auf der Oberfläche gebunden werden kann. Außer der schon angesprochenen photolytischen Aktivierung, kann die Energie auch durch Wärme d.h. durch einen thermischen Prozeß dem Molekül zugeführt werden. Bei der Laser-Pyrolyse, wird das so gemacht, daß ein Laser das Substrat, auf dem die Abscheidung erfolgen soll, lokal aufheizt und ein Teil der Moleküle (die bei der verwendeten Laser-Wellenlänge nicht absorbieren müssen) durch Stöße mit der Oberfläche Energie akkumulieren, bis die für die Abscheidung nötige Aktivierungsenergie erreicht ist. Dabei müssen die Moleküle mehrmals oder sogar oft mit der Oberfläche stoßen, was zur Folge hat, daß die räumliche Lokalisierung, d.h. die Begrenzung der Abscheidung, über den Bereich des vom Laser aufgeheizten Bezirks hinaus geht, und zwar um so weiter je geringer der Gasdruck im Reaktionsraum ist. Für die Aktivierungsenergie von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ werden $\approx 22 \text{ kcal/mol}$ /117/ benötigt. Die Moleküle können diese Energie über die Anregung von Schwingungen aufnehmen oder dadurch, daß Moleküle die beim Stoß kinetische Energie gewonnen haben, diese im Gasraum durch einen T $\rightarrow$ V-Prozeß auf andere Moleküle übertragen. Es ist nicht genau bekannt, auf welche Weise und wo, auf der Oberfläche selbst oder im Gasraum darüber, der für die Abscheidung relevante, aktivierte Komplex gebildet wird.

Im nachfolgend beschriebenen Experiment wurde ein $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahl an einer Goldoberfläche gestreut, und untersucht, wie sich das Massenspektrometersignal der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Fragmente in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur ändert. Im Temperaturbereich von 200-560K wurde das Fragmentierungsmuster sowie die Flugzeitverteilungen der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle nach der Streuung gemessen. Da die Fragmentierung mit einer Elektronenenergie von 61eV erfolgte, ließ sich das temperaturabhängige Fragmentierungsmuster mit einer massenspektrometrischen Messung vergleichen, die bei 70eV Ionisierungsenergie erfolgte. Diese Messung wurde von Schildcrout et al /94/ durchgeführt. Das Fragmentierungsmuster von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ wurde in einem Reaktionsraum gemessen, dessen Wandtemperatur im Bereich von 290-470K variiert wurde. Für alle wichtigen Fragmente, d.h. für $\text{Ni}(\text{CO})_n^+$, $n=0-4$, konnte eine gute Übereinstimmung im qualitativen Verlauf der einzelnen Fragmentintensitäten in Abhängigkeit von der Reaktorwand- bzw. von der Goldoberflächentemperatur im Bereich von 290-470K, d.h. im in /94/ untersuchten Bereich, gefunden werden. Das Fragmentierungsmuster nach der Streuung an der Goldoberfläche ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Zusätzlich sind hier noch die Werte der Fragmentierungsmuster bei Oberflächentemperaturen im Bereich <290K aufgeführt.

Man sieht, daß sich die relativen Fragmentintensitäten im untersuchten Temperaturbereich nur wenig ändern. Das $\text{Ni}(\text{CO})_4^+$ -Signal nimmt jedoch stetig ab und ist wie schon erwähnt und aus der Literatur bekannt /74,114/, ein Indiz für eine zunehmende Vibrationstemperatur. D.h. je höher die Temperatur der streuenden Oberfläche desto höher ist auch die Vibrationstemperatur der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle nach der Streuung.

Umgekehrt sollte man dann erwarten, daß je weniger Vibrationszustände besetzt sind, d.h. je niedriger die Vibrationstemperatur ist, desto größer ist das $\text{Ni}(\text{CO})_4^+$ -Signal im Vergleich zu den anderen Fragmenten. Dies zeigt sich auch eindeutig, wenn man die Fragmentierungsmuster von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Molekularstrahlen untersucht (siehe Abbildung 7.7), die dazu jeweils mit einem anderen Trägergas, und zwar mit He, Ar und Xe erzeugt wurden.

Ar/Ni(CO)₄ (9,4/1) p₀d₀ = 45 Torr cm

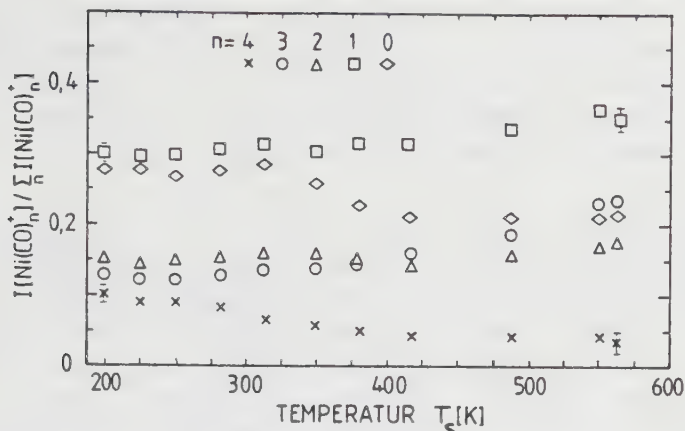


Abb.7.4: Temperaturabhängiges Fragmentierungsmuster von Ni(CO)₄ nach Streuung an einer Goldoberfläche.

In /94/ wurde bei der oben erwähnten Messung des temperaturabhängigen Fragmentierungsmusters auch festgestellt, daß für Temperaturen >470K ein fast vollständiger thermischer Zerfall von Ni(CO)₄ erfolgt. Dies war durch eine starke Abnahme der absoluten Ionen-Signale gekennzeichnet und deutet auf einen Zerfall auf oder in der Nähe der Oberfläche hin, der dann zu einer Nickelabscheidung führt. Es können dann keine Ni(CO)₄-Moleküle mehr ins Massenspektrometer gelangen. Vor dem Zerfall machen die Moleküle bei diesem Experiment viele Stöße mit der heißen Gefäßwand. Bei den Streuexperimenten mit Ni(CO)₄ an der Goldoberfläche im Molekularstrahl läßt sich der Effekt des vollständigen Zerfalls nicht beobachten, weil die Moleküle die nach der Streuung beobachtet werden können wenige, oder nur einen Einfachstoß mit der Oberfläche erlebt haben. Im Streuexperiment nehmen zwar die absoluten Ionensignale mit zunehmender Oberflächentemperatur stetig ab, trotzdem konnten noch bis zu einer Probentemperatur von 560K gut, die gestreuten Ni(CO)₄-Moleküle nachgewiesen werden. (Die Messung wurde bei 560K aus apparaturbedingten Gründen abgebrochen.) Die starke Abnahme der Ionensignale für T_s>470K zeigte sich in den Streuexperimenten im Molekularstrahl nicht.

Die Messung der Flugzeitverteilung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülen nach der Streuung an einer Goldoberfläche bei 2 unterschiedlichen Oberflächentemperaturen ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Flugzeitverteilung in der Referenzposition ist zum Vergleich gestrichelt dargestellt; Einfalls- und Streuwinkel waren bei dieser Messung 45° .

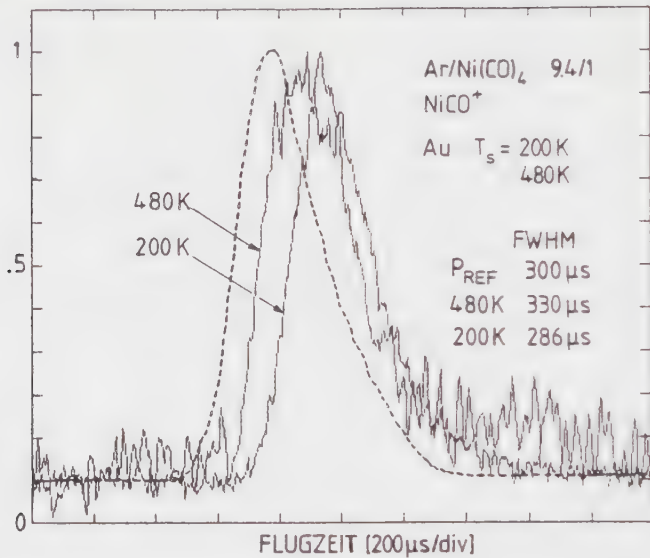


Abb.7.5: Flugzeitverteilung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nach der Streuung an einer Goldoberfläche bei $T_s=200\text{K}$ und 480K . Es ist $\theta_i=\theta_r=45^\circ$; gestrichelt: Puls in P_{ref} .

Die Flugzeitverteilung nach der Streuung bei $T_s=320\text{K}$ würde zwischen den beiden abgebildeten Kurven liegen, ist aber hier nicht dargestellt. Durch diese Messung zeigt sich noch eine Abhängigkeit der Geschwindigkeiten nach der Streuung von der Oberflächentemperatur.

Wie man sieht ist der Laufzeitunterschied zwischen P_{REF} und P_{GEST} für $T_s=200\text{K}$ am größten, d.h. hier sind die Geschwindigkeit der Moleküle nach der Streuung am kleinsten, wobei man allerdings für $T_s=200\text{K}$ die Flugzeitverteilung mit der schmalsten Halbwertsbreite mißt.

7.4 Streuverhalten von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter verschiedenen Molekularstrahlbedingungen.

- Flugzeitverteilungen von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahlen bei He, Ar und Xe als Trägergas

Bei den Streuexperimenten von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Ar als Trägergas ergab sich in der Ankunftszeit der Gaspulse im Massenspektrometer zwischen der Referenzposition und der gestreuten (spekularen) Position eine große zeitliche Differenz, wie man in Abbildung 7.1 gut erkennen kann. Diese Zeitdifferenz ist nur für $\text{Ni}(\text{CO})_4$, und nicht für Ar zu beobachten, und bedeutet, daß die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle beim Stoß kinetische Energie verlieren. Durch die Änderung des Trägergases kann die Geschwindigkeit des Strahls und damit die kinetische Energie der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle geändert werden. Es werden dabei aber auch noch die molekül-internen Freiheitsgrade von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ beeinflusst. Im Folgenden soll nun untersucht werden, wie sich die Eingangsenergie auf das Streuverhalten bzgl. des Energietransfers und auf die Zeitdifferenz in den Ankunftszeiten zwischen Referenz- und Streuposition auswirkt.

In der Abbildung 7.6 auf der folgenden Seite sind die normierten Flugzeitverteilungen bei Verwendung der Trägergase He, Ar und Xe im Vergleich zueinander dargestellt.

Die Flugzeitverteilung für den Ar/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - und Xe/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahl sind bzgl. ihrer Zeitachse gegenüber der Zeitachse des He/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahls so nach rechts verschoben, daß man eine gemeinsame Zeitachse erhält. Man sieht dadurch auch sofort den großen Unterschied in den Geschwindigkeiten im einfallenden Strahl bei Verwendung der verschiedenen Trägergasen. Die Geschwindigkeit v^* der schnellsten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle, sowie die "mittlere" Geschwindigkeit $\langle v \rangle$, bezogen aufs Pulsmaximum, ist für jeden Edelgas/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Puls vor und nach der Streuung in Tabelle 7.1 angegeben. Die Geschwindigkeiten vor der Streuung wurden mit dem FIG bestimmt; da hiermit die Messung der Geschwindigkeit v^* der langsamsten Moleküle ungenau ist, sind die Werte für v^* in Klammer gesetzt. Weiterhin sind in der Tabelle die aus den Geschwindigkeiten berechneten kinetischen Energien E_i, E_r angegeben, sowie die Zeitunterschiede Δt der

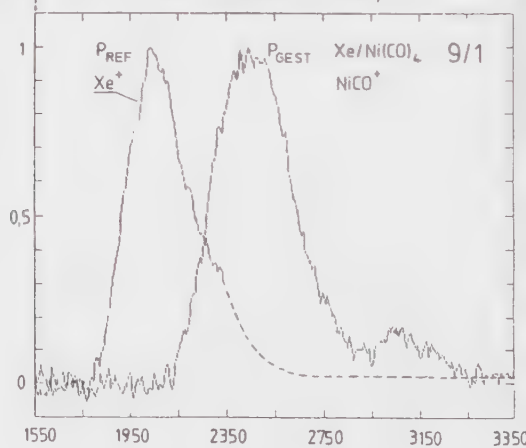
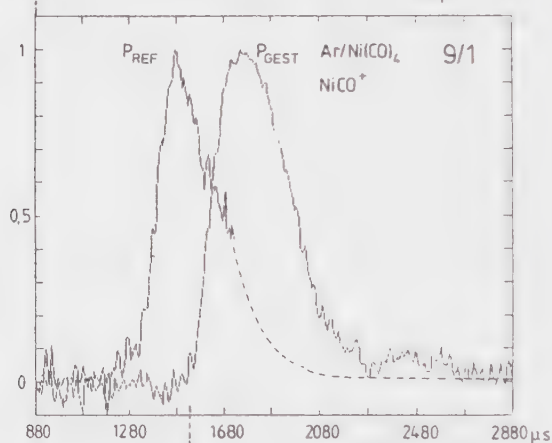
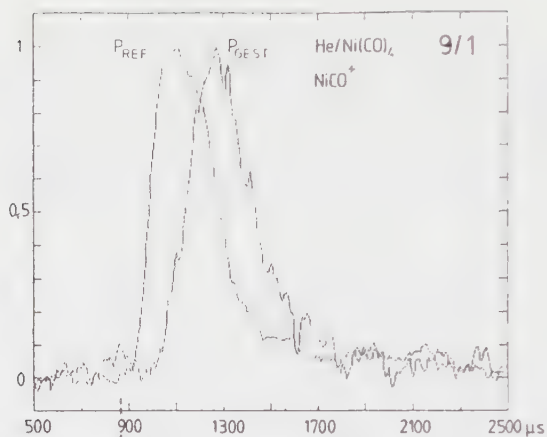


Abb. 7.6:
Edelgas/Ni(CO)₄-Gaspulse,
gestreut an einer Al₂O₃-
Oberfläche bei T_s=315 K.
Weitere Daten hierzu
stehen in Tabelle 7.1

FLUGZEIT →

Gaspulse in den Ankunftszeiten. Mit den Zeitunterschieden und den Geschwindigkeiten v_i vor der Streuung ergeben sich über die Beziehung $v_x = s / (s/v_i + \Delta t)$ die Geschwindigkeiten v_x nach der Streuung ($s=0.03\text{m}$). Aus den Energiewerten E_i und E_x kann ein relativer Energieübertrag $\Delta E/E_i$ angegeben werden, mit $\Delta E = E_i - E_x$.

	He/Ni(CO) ₄	Ar/Ni(CO) ₄	Xe/Ni(CO) ₄	9/1
v_i^s m/s	980	640	450	
$\langle v \rangle_i$ m/s	790	530	356	
v_i^l m/s	(≈ 500)	(≈ 350)	(≈ 290)	
FWHM _i μs	295	300	300	
FWHM _x μs	310	377	385	
Δt^s μs	102	180	≈ 200	
Δt^m μs	160	200	≈ 300	
v_x^s m/s	226	132	112	
v_x^m m/s	151	117	80	
E_i^s eV	0.85	0.36	0.18	
E_i^m eV	0.55	0.25	0.11	
E_x^s eV	0.045	0.015	0.011	
E_x^m eV	0.021	0.012	0.006	
ΔE^s eV	0.8	0.35	0.17	
ΔE^m eV	0.53	0.24	0.1	
$(\Delta E^s/E_i)$	0.94	0.97	0.94	
$(\Delta E^m/E_i)$	0.96	0.96	0.91	

Tab.7.1: Daten der Edelgas/Ni(CO)₄-Gaspulse vor und nach der Streuung; i=vor, f=nach; s=schellste, m=mitlere Geschwindigkeit

Der zeitliche Unterschied in den Ankunftszeiten zwischen P_{REF} und P_{GEST} wird größer, wenn man vom in He geseedeten Ni(CO)₄ über in Ar, zum in Xe geseedeten Strahl geht. Die Verbreiterung der Flugzeitverteilung nach der Streuung nimmt mit zunehmender Masse der Trägergase auch zu; mit He hat man eine Breite (FWHM) von $\approx 305\mu\text{s}$, mit Ar von $\approx 375\mu\text{s}$ und mit Xe von $\approx 400\mu\text{s}$. Wie man aus den ΔE - bzw. $\Delta E/E_i$ -Werten der Tabelle 7.1 erkennen kann, erfahren die Ni(CO)₄-Moleküle in allen 3 Fällen einen großen Verlust an kinetischer Energie beim Streuprozess.

Im folgenden wird erläutert, wo im entsprechenden Fall diese Energie verbleibt. Dabei wird sich zeigen, was auch durch die

unabhängigen Kalorimetermessungen für die 3 unterschiedlichen Edelgas/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahlen ermittelt wurde (siehe Abb.9.6), daß man nämlich bei der Streuung mit $\text{He}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ die Oberfläche erwärmt und mit $\text{Xe}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ die Oberfläche abkühlt.

In Abschnitt 4.3 wurde für einen $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Puls (mit Mischungsverhältnis 9.4/1) die innere Energie u_1^M der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle im Strahl (vor der Streuung) abgeschätzt. Analog dazu wird nun hier für die 3 unterschiedlichen Edelgas/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Pulse (mit Mischungsverhältnis 9/1) die innere Energie der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle im Strahl vor der Streuung über Gl.(4.1) bestimmt. Die dafür benötigten Werte für $T_{\parallel}$ bzw. $T_{\perp}$ wurden (entsprechend Abschnitt 4.2 und 4.3) über die Geschwindigkeitsverteilung bzw. über die mit dem FIG in zwei verschiedenen Positionen gemessenen Strahl-Querschnittsprofilen, für jeden Edelgas/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Puls separat ermittelt; die Werte sind in Tabelle 7.2 angegeben. Die innere Energie pro $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekül im Reservoir ist nach Abschnitt 4.3 mit $u_0^M=0.345\text{eV}$ für alle 3 Gasmischungen als gleich angenommen.

	$\text{He}/\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Xe}/\text{Ni}(\text{CO})_4$
u_0^M (eV)	0.345	0.345	0.345
$T_{\parallel}$ (K)	≈ 8	≈ 12	≈ 10
$T_{\perp}$ (K)	≈ 4	≈ 2	≈ 6
$\langle v \rangle_{\perp}$ (m/s)	790	530	356
u_1^M (eV)	0.27	0.16	0.049

Tab.7.2: Bestimmung der inneren Energie u_1^M der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle im Molekularstrahl.

Diese Energiebilanz zeigt (letzte Zeile der Tabelle), daß im $\text{Xe}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Puls die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle intern am stärksten abgekühlt werden. Bei Verwendung von Xe als Trägergas ergibt sich für ein $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekül im Strahl nur noch eine mittlere innere Energie von $\approx 0.049\text{eV}$, wogegen seine mittlere innere Energie im Reservoir $\approx 0.345\text{eV}$ beträgt. Mit den in Tabelle 7.1 und 7.2 angegebenen Werten kann man auch eine Abschätzung machen, für den Energieübertrag bei der Streuung an die Oberfläche. Die gesamte, mittlere Energie eines $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküls im Strahl vor der Streuung ist $E_{1,e}=E_1^M+u_1^M$. Nimmt man an, die mittlere interne Energie nach der Streuung ist für die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle

wieder ähnlich groß, wie im Reservoir, also etwa $u_{\text{r}}^{\text{M}} \approx 0.3 \text{ eV}$, was durch einen Vergleich der Fragmentierungsmuster von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in den Edelgas/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Pulsen nach der Streuung, mit dem thermischen Fragmentierungsmuster von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ entsprechend Abb.7.7, als durchaus möglich erscheint, dann kann somit auch die gesamte, mittlere Energie für ein $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekül nach der Streuung angegeben werden: $E_{\text{r},\text{t}} = E_{\text{r}}^{\text{m}} + u_{\text{r}}^{\text{M}}$. Der Energieübertrag an die Oberfläche ist dann gegeben durch $\Delta E_0 = E_{\text{t},\text{t}} - E_{\text{r},\text{t}}$.

	He/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$	Ar/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$	Xe/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$
u_{r}^{M} (eV)	0.27	0.16	0.049
E_{r}^{m} (eV)	0.55	0.25	0.11
$E_{\text{t},\text{t}}$ (eV)	0.82	0.41	0.159
u_{r}^{M} (eV)	≈ 0.3	0.3	0.3
E_{r}^{m} (eV)	0.021	0.012	0.006
$E_{\text{r},\text{t}}$ (eV)	0.321	0.312	0.306
ΔE_0 (eV)	+0.499	+0.098	-0.147

Tab.7.3: Bestimmung des Energieübertrags ΔE_0 an die Oberfläche.

Bei der Streuung mit He/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ wird also ein großer Energiebetrag an die Oberfläche abgeführt, und diese somit erwärmt, wogegen bei Xe/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ der Oberfläche Energie entzogen, und diese abgekühlt wird. Diese Ergebnisse werden durch die Kalorimetermessungen bestätigt. Bei der Streuung von Ar/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ beobachtet man mit dem Kalorimeter Abkühlung, die Energiebilanz ergibt hierfür aber einen (sehr kleinen) Energiegewinn für die Oberfläche. Dies liegt wahrscheinlich an den vielen verwendeten Näherungen und Annahmen. Die qualitative Übereinstimmung der Energiebetrachtung mit den Kalorimetermessungen im Fall von He/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Xe/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ spricht jedoch für die Gültigkeit der Messungen und deren Interpretation.

- Vergleich verschiedener Fragmentierungsmuster

In Abschnitt 7.3 wurde schon auf den Zusammenhang zwischen Vibrationstemperatur und Fragmentierungsmuster hingewiesen. In Abbildung 7.7 sind die Fragmentierungsmuster von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dargestellt, die man erhält, wenn man die mit den unterschied-

lichen Edelgasen gebildeten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahlen in P_{REF} und P_{GEST} untersucht. Weiterhin ist das Fragmentierungsmuster von thermischem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gas angegeben.

Im $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekularstrahl der mit Xe als Trägergas gebildet wird, findet man bei Xe-Anteilen von >20% praktisch nur noch $\text{Ni}(\text{CO})_4^+$ -Ionen. Andere ionische Fragmente von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ waren unter den gegebenen experimentellen Bedingungen im "kalten" Strahl nicht mehr nachweisbar, weshalb diese Fragmente in Abbildung 7.7 bei Xe auch nur "angedeutet" sind, und hierfür $I(\text{Ni}(\text{CO})_4^+) \approx 1$ angenommen wird. (Aus diesem Grund ist auch in Abb. 7.6 für den Xe/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Puls die Flugzeitverteilung in P_{REF} über das Xe^+ -Signal dargestellt). Hingegen konnten nach der Streuung (an der Aluminiumoberfläche bei $T_0 = 315\text{K}$) alle Fragmente, $\text{Ni}(\text{CO})_n^+$ $n=0-4$, wieder sehr gut nachgewiesen werden.

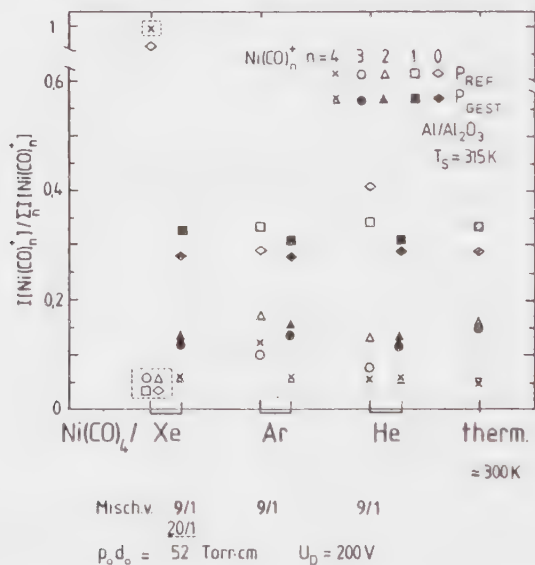


Abb. 7.7: Fragmentierungsmuster von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Molekularstrahl bei He, Ar und Xe als Trägergas, in P_{REF} und P_{GEST} sowie von thermischem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gas.

Insgesamt zeigt sich, daß die Änderung der Fragmentierung bzgl. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei kleiner Vibrationstemperatur stärker ist als bei hohen Vibrationstemperaturen. Da man im Rahmen der vorliegenden Meßgenauigkeit beim Vergleich der Fragmentierungsmuster von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nach der Streuung bei allen 3 Trägergasen unter-

einander und im Vergleich mit dem thermischen Fragmentierungsmuster, keinen Unterschied feststellt, ist die Vermutung gerechtfertigt, daß die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle nach der Streuung schwingungsmäßig, d.h. intern, wieder eine ähnlich hohe innere Energie wie im Reservoir besitzen. Aus diesem Grund wurde im vorhergehenden Abschnitt für die Energiebilanz für $u_{\text{e}}^{\text{M}} \approx 0.3\text{eV}$ angenommen.

7.5 Streuung von angeregtem $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Durch die vorhergehenden Untersuchungen des Streuverhaltens von $\text{Ni}(\text{CO})_4$, schien die Möglichkeit gegeben, Streuexperimente mit den elektronisch angeregten $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Fragmenten ausführen zu können und optisch nachzuweisen. Obgleich sich im Verlauf der Experimente auch einige Eigenschaften von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zeigten, wie eine kleine Geschwindigkeit nach der Streuung, lange mittlere Verweildauer auf der Oberfläche und Reaktivität der $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Fragmente, die für das geplante Experiment mit optischem Nachweis nachteilig sind. Trotzdem wurde versucht, elektronisch angeregte $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Fragmente nach der Streuung zu beobachten.

- Nachweis mit dem optischen Detektor

In Abbildung 7.8 wird näher erläutert, wie dieser optische

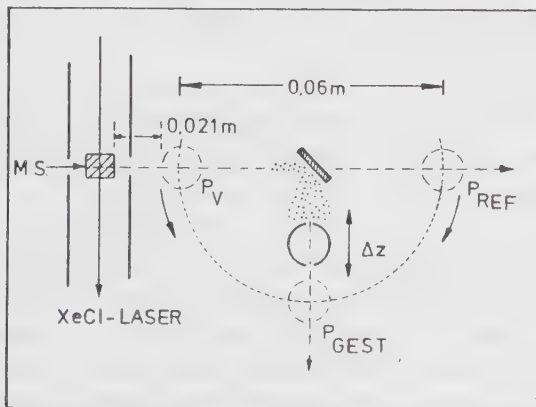


Abb.7.8: Schematische Darstellung zum optischen Nachweis (gestreuter) leuchtender Teilchen.

Nachweis der angeregten Teilchen in den verschiedenen Meßpositionen mit dem optischen Detektor erfolgen soll.

Mit dem optischen Detektor wird der angeregte Strahl jeweils in der Position P_V , d.h. vor der Oberfläche, kurz nach der Anregung, sowie in Position P_{REF} , der Referenzposition (bei aus dem Strahl geschwenkter Oberfläche) nachgewiesen. Die in diesen Positionen gemessenen Lumineszenzsignale dienen als Referenz für das Signal in der gestreuten Position. Aus dem Abstand des optischen Detektors in P_V und P_{REF} sowie dem Laufzeitunterschied kann die Signalabnahme auf Grund dieser Laufzeit bestimmt werden, ebenso wie die mittlere Lebensdauer. Die Signalabnahme durch eine noch vorhandene Molekularstrahldivergenz und durch die Geschwindigkeitsverteilung kann aus anderen Daten abgeschätzt werden. Damit kann man dann eine Angabe machen, über die Stärke des Lumineszenzsignals am Ort der Oberfläche.

Durch die Berücksichtigung der Streuung in einen größeren Winkelbereich, kann man diesen Beitrag zur Signalabnahme nach der Streuung ebenfalls abschätzen. (Wie gezeigt wurde, ist die Winkelverteilung annähernd durch eine Cosinus-Verteilung beschrieben.) Die geänderte Geschwindigkeit nach der Streuung muß auch noch berücksichtigt werden. Mit all diesen Informationen zusammen, kann man dann eine Aussage machen, wie groß das Lumineszenzsignal in der gestreuten Position sein müßte, wenn die elektronischen Zustände nicht durch einen Oberflächeneffekt verstärkt deaktiviert werden, d.h. wenn keine Wechselwirkung stattfindet außer einer Änderung der Geschwindigkeit nach der Streuung. Ist das Signal in der gestreuten Richtung jedoch kleiner als das abgeschätzte Signal, kann man daraus eine Überlebenswahrscheinlichkeit für die elektronischen Zustände beim Streuprozess ermitteln.

Die Versuche elektronisch angeregte $Ni(CO)_3$ -Moleküle nach der Streuung nachzuweisen, wurden mit einem $Ar/Ni(CO)_4$ -Strahl nach der Streuung an einer Goldoberfläche, sowie mit einem $He/Ni(-CO)_4$ -Strahl nach der Streuung an einer Aluminium- bzw. Aluminiumoxid-Oberfläche durchgeführt. Dabei konnten mit keinem der beiden unterschiedlichen $Ni(CO)_4$ -Strahlen nach der Streuung an den Oberflächen elektronisch angeregte $Ni(CO)_3$ -Moleküle beobachtet werden.

Nach dem negativ verlaufenden Experiment mit einem $Ar/-$

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahl, wurde mit He als Trägergas und einer Aluminiumoberfläche ein weiterer Versuch unternommen. Mit dem nun fast doppelt so schnellen $\text{He}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahl konnten mehr elektronisch angeregte Moleküle an der Oberfläche gestreut werden. Mit der Verwendung von He als Trägergas konnten durch die Erhöhung der Strahlgeschwindigkeit zwei der oben erwähnten Nachteile verringert werden. Weiterhin sollte (nach Abschnitt 2.3) durch die Streuung an der Al_2O_3 -Oberfläche, d.h. an einer dielektrischen Oberfläche, die Deaktivierung von elektronisch angeregten Zuständen geringer sein, trotzdem ließen sich keine elektronisch angeregten $\text{Ni}(\text{CO})_3$ nachweisen. Auch nicht nachdem der optische Detektor in der Streuposition näher an die Oberfläche herangebracht wurde (um 10mm), und in diesem Abstand auch bei verschiedenen Streuwinkeln gemessen wurde. Obwohl auch mit dem schnelleren $\text{He}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahl nach der Streuung keine elektronisch angeregten $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Moleküle gesehen werden konnten, sind in Abbildung 7.9 die Lumineszenzsignale der $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Moleküle im Strahl dargestellt, wobei der optische Detektor einmal in P_V , das andere mal in P_{REF} stand.

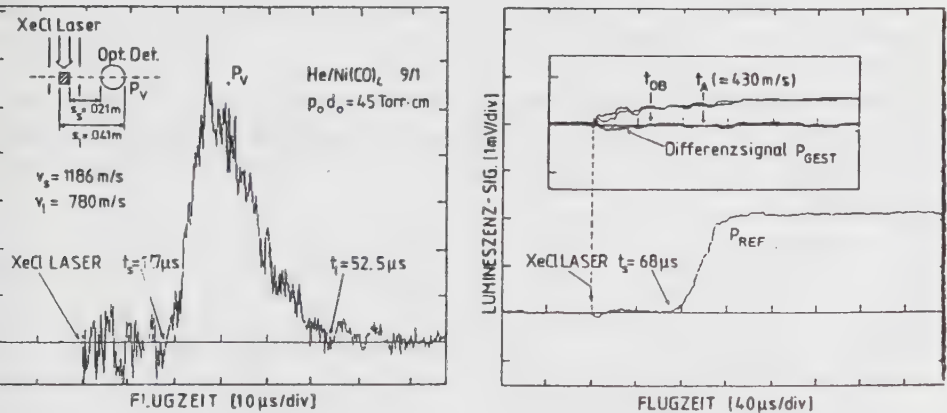


Abb.7.9: Lumineszenzsignale von $\text{Ni}(\text{CO})_3^*$ im $\text{He}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahl nach XeCl-Laseranregung; der optische Detektor stand in P_V , P_{REF} und P_{GEST} .

Anhand dieser Abbildung wird genauer erläutert, wie die optischen Messungen durchgeführt wurden, und wie die Signale interpretiert werden müssen.

Ausserdem zeigen die beiden Meßkurven auch sehr schön, daß nicht $\text{Ni}(\text{CO})_4$ selbst nach XeCl -Laseranregung luminesziert, sondern daß die Lumineszenz von einem Fragment ausgehen muß. Denn die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen ist wesentlich höher als die Geschwindigkeit der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle im nichtangeregten Strahl. Die Geschwindigkeit der schnellsten, lumineszierenden Teilchen ist $\approx 1186 \text{ m/s}$, wogegen die Geschwindigkeit der schnellsten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle im nicht angeregten, He-geseedeten Strahl 980 m/s beträgt. In Abschnitt 5.1 wurde auf diesen Punkt bereits hingewiesen, da dort $\text{Ni}(\text{CO})_3^*$ für die Lumineszenz verantwortlich gemacht wurde.

Die Messungen in Abb.7.9 liefern somit einen weiteren Beweis, daß $\text{Ni}(\text{CO})_3$ luminesziert und nicht $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Jeweils die ersten Pfeile in Abbildung 7.9 markieren den Zeitpunkt der Laseranregung des Gaspulses. Steht der optische Detektor in der Position P_V , so kann das Lumineszenzsignal noch zeitaufgelöst mit dem Photomultiplier detektiert werden und man sieht wie die lumineszierenden Moleküle durch den Detektor laufen (Abb.7.9 links). Um das schwächere Lumineszenzsignal von $\text{Ni}(\text{CO})_3^*$ in P_{REF} (bzw. später das Fluoreszenzsignal von SO_2^* nach der Streuung in P_{GEST}) noch nachweisen zu können, muß auf eine zeitaufgelöste Beobachtung verzichtet werden, und die folgende "integrierende" Schaltung kommt zur Anwendung.

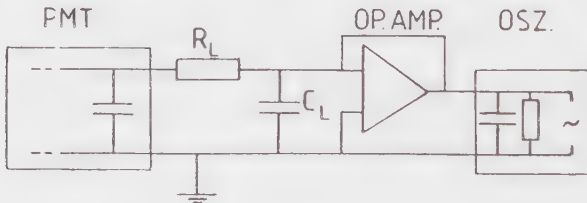


Abb.7.10: Schaltung zum Nachweis von schwachen Lumineszenzsignalen. Dieser Impedanzwandler diente als "Integrator".

Der verwendete "Integrator" ist eigentlich ein Impedanzwandler und sorgt für eine impedanzmäßig bessere Anpassung des Photomultipliers an das Oszilloskop. Aufgrund des hochohmigen Eingangs und des niederohmigen Ausgangs des Operationsverstärkers wird der Photomultiplier als hochohmige Signalquelle besser an das Oszilloskop, als niederohmiger Verbraucher, angepasst. Der Schaltung in 7.10 entspricht die folgende Ersatzschaltung.

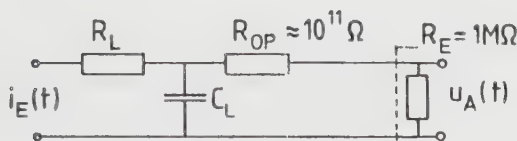


Abb.7.11: Ersatzschaltbild für die Schaltung mit dem Impedanzwandler.

Der als Stromquelle aufgefaßte Photomultiplier liefert den Stromimpuls $i_E(t)$. Damit wird die Kapazität C_L über den im Vergleich zu R_{OP} kleinen Widerstand R_L schnell aufgeladen und danach über R_{OP} wegen der großen Zeitkonstanten ($\tau = R_{OP}C_L$) in diesem Stromkreis langsam entladen. Die Zeitkonstante ist so groß, daß man in Abbildung 7.9 (rechts) nur die Aufladung der Kapazität sieht, danach scheint das Lumineszenzsignal, d.h. $u_A(t)$, auf der Zeitskala von $40\mu s$ konstant zu sein; die Abfallzeit beträgt einige ms. Die Kapazität C_L wird durch den Photomultiplier, die BNC-Kabel und durch den Impedanzwandler selbst, festgelegt. Diese Kapazität wird in einer separaten Messung ermittelt. Man erhält den Wert $C_L = 4.41 \times 10^{-10}$ F.

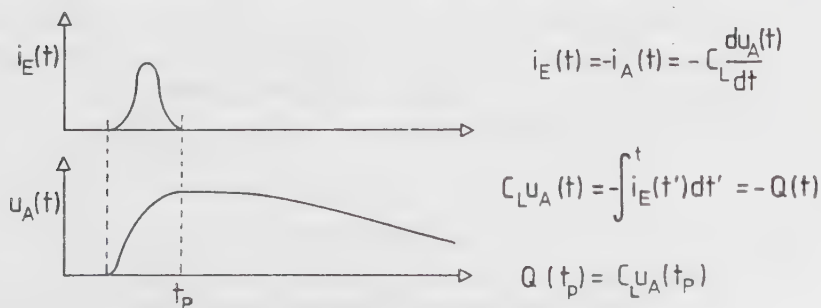


Abb.7.12: Schematische Darstellung der Signalverläufe.

Bei der Verwendung des Impedanzwandlers erhält man bei einem am Eingang angelegten Stromimpuls $i_E(t)$, am Ausgang (am Oszilloskop) einen Spannungsverlauf, wie er in Abbildung 7.12 skizziert ist:

Bei gegebener Kapazität C_L ist die gesamte vom Photomultiplier erzeugte Ladung direkt proportional zur Spannung $u_A(t_P)$ im Maximum des Signals zur Zeit t_P .

Trotz entsprechender Vorkehrungen zur Störlichtunterdrückung konnte in allen Positionen des optischen Detektors noch ein relativ hohes Untergrundsignal gemessen werden, was sich vor allem bei der Verwendung des Impedanzwandlers als ungünstig erwies. Zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses und zur Darstellung der reinen Lumineszenzsignale, werden mittels Speicheroszilloskop und Rechner 4x256 Signale gemittelt. Ebenso werden 1024 mal, ohne Molekularstrahl, die vom Laser induzierten Untergrundsignale gemessen und gemittelt. Die dargestellten Kurven in Abbildung 7.9 sind alles Differenzsignale, d.h. sie zeigen die reinen Lumineszenzsignale. Auf die gleiche Weise wird versucht, mit dem optischen Detektor in der gestreuten, spekularen Richtung ein Lumineszenzsignal nachzuweisen. Wie man aber im Einsatzteil von Abbildung 7.9 (rechts) sieht, ist kein Lumineszenzsignal zu erkennen.

Durch den Nachweis von elektronisch angeregten SO_2 -Molekülen nach der Streuung an einer Al_2O_3 -Oberfläche, konnte auch Information über die Nachweisempfindlichkeit des optischen Detektors gewonnen werden. Da man durch die hohe Zahl von Signalmittelungen und durch die Differenzmethode mittels Rechner noch Signale mit etwa 0.1mV messen kann, ergibt sich, daß man von $Ni(CO)_3$ nach der Streuung ein Lumineszenzsignal hätte sehen müssen, sofern die Überlebenswahrscheinlichkeit nicht kleiner als $\approx 10\%$ ist.

- Nachweis mit dem Massenspektrometer

Abschließend zu diesem Kapitel soll noch auf einen interessant erscheinenden Effekt hingewiesen werden, der beobachtet werden

kann, wenn ein Ar/Ni(CO)_4 -Strahl mit dem XeCl-Laser angeregt wird und der angeregte Strahl mit dem Massenspektrometer nachgewiesen wird.

Die Anregung der Ni(CO)_4 -Moleküle im Strahl erfolgt mit einem fokussierten XeCl-Laser $\approx 6\text{cm}$ vor der Oberfläche. Da der Formationsraum, der Erzeugungsort der Ionen in der Ionenquelle, auf $+61\text{V}$ liegt, können keine ausserhalb der Ionenquelle gebildeten positiven Ionen, die bei der Photoionisation von Ni(CO)_4 entstehen, ins Massenspektrometer gelangen. Negative Ionen, falls solche überhaupt entstehen, können mit dem verwendeten Massenspektrometer nicht nachgewiesen werden, und brauchen somit nicht in Betracht gezogen werden.

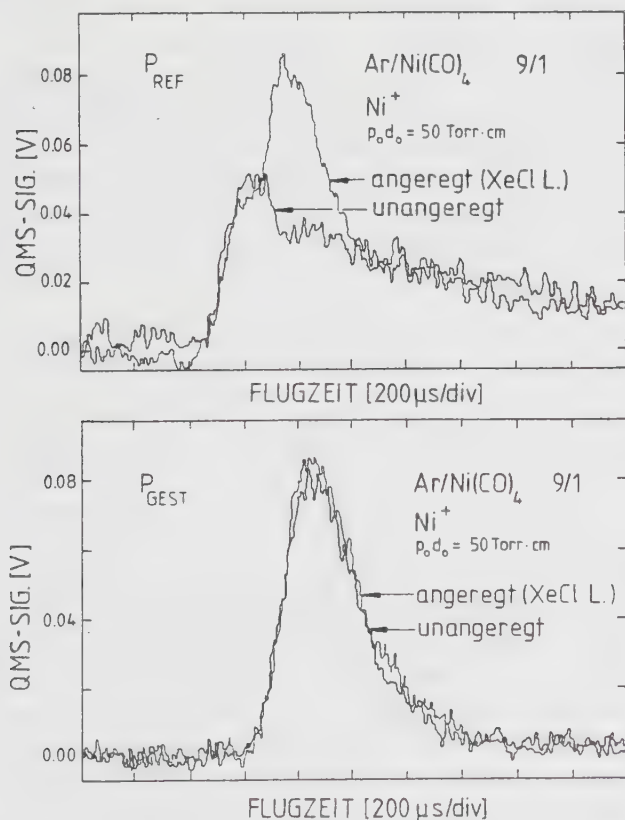


Abb.7.13: Massenspektrometersignale von Ar/Ni(CO)_4 -Gaspulsen; oben (P_{REF}), unten (P_{GEST}); jeweils mit (XeCl) und ohne Anregung; $\text{Au}(327\text{K})$, $\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$.

Abbildung 7.13 zeigt oben das Massenspektrometersignal in P_{Ref} und unten in P_{Ges} , jeweils mit und ohne Laseranregung. Die höhere Signalintensität im linken Teil von Abbildung 7.13, im laserangeregten Bereich des Gaspulses kann daher nicht von laserinduzierten Ionen herrühren. Wird nun aber der angeregte Strahl an der Goldoberfläche gestreut, so sieht man im Vergleich zu einem gestreuten, nicht angeregten Strahl praktisch keinen Unterschied mehr. Es scheint als ob die angeregten Moleküle im Streuprozess die Erinnerung an die Anregung verlieren, oder aber die Moleküle, die nicht vom Laser angeregt wurden, im vom Laser getroffenen Teil des Gaspulses, werden durch den Streuprozess so beeinflusst (wie natürlich auch die Moleküle im anderen Teil des Gaspulses), daß man dann deshalb keinen Unterschied mehr sieht.

Ein größeres Massenspektrometersignal im vom Laser angeregten Teil des Gaspulses, kann man in den Fragmenten $\text{Ni}(\text{CO})_n^+$ $n=0-3$ erkennen. Für diese Fragmente ist das Signal im getroffenen Teil des Gaspulses etwa 2-2.5 mal größer als im entsprechenden Teil des Gaspulses ohne Laseranregung. Die Signalzunahme im $\text{Ni}(\text{CO})_4^+$ -Signal beträgt nur etwa das 1.1 fache.

8. Streuexperimente mit Schwefeldioxid

In den Streuexperimenten mit den elektronisch angeregten Molekülfragmenten von $\text{Ni}(\text{CO})_4$, d.h. mit $\text{Ni}(\text{CO})_3^*$, konnten sowohl nach der Streuung an einer Gold- wie auch nach der Streuung an einer Aluminiumoberfläche, genauer gesagt an der Al_2O_3 -Oberfläche keine elektronisch angeregten $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Moleküle mehr nachgewiesen werden.

Durch die Strahlabscheide-Experimente mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zeigte sich, wie das bereits durch die Überlegungen in Abschnitt 6.1 nahegelegt wurde, daß sowohl die angeregten $\text{Ni}(\text{CO})_3$ - als auch die abgeregten $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Moleküle mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer Nickelabscheidung führen, wobei die $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Fragmente durch katalytischen Einfluß der Oberfläche auf ihr weiter dissoziiert und die Nickelatome dann "gebunden" werden. Der Abscheideprozeß könnte vermutlich der Hauptgrund sein, warum bei der Streuung von $\text{Ni}(\text{CO})_3$ nach der Wechselwirkung mit der Oberfläche keine elektronisch angeregten $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Moleküle mehr nachgewiesen werden können. Da jedoch die Experimente mit angeregtem $\text{Ni}(\text{CO})_3$, bedingt durch die Lebensdauer von $\text{Ni}(\text{CO})_3$ und durch den vorgegebenen Abstand Laseranregung - Oberfläche, an der Nachweisgrenze des optischen Detektionssystems liegen, ist die obige Schlußfolgerung mit der Argumentation über die Abscheidung nicht zwingend. Deshalb wurden mit einem anderen geeigneten Molekül die Streuexperimente bei elektronischer Anregung wiederholt.

Da SO_2 durch den XeCl Laser in langlebige elektronische Zustände angeregt werden kann /118/, und man weiterhin SO_2 gut zur Erzeugung eines Molekülstrahls verwenden kann, wurden mit diesem Molekül weitere Streuexperimente durchgeführt.

Mit einem gepulsten He/SO_2 -Molekularstrahl konnte dann auch gezeigt werden, daß das optische Nachweissystem empfindlich genug ist. Nach der Streuung an einer Al- bzw Al_2O_3 -Oberfläche konnten tatsächlich noch elektronisch angeregte SO_2 -Moleküle nachgewiesen werden. So weit bekannt, ist hier zum ersten mal in einem Streuexperiment gezeigt worden, daß elektronisch angeregte Moleküle die Streuung an einer Festkörperoberfläche im elektronisch angeregten Zustand überleben können.

8.1 Messungen zur Charakterisierung des He/SO₂-Strahls und Streuexperimente

Bevor das Streuexperiment mit den elektronisch angeregten SO₂-Molekülen durchgeführt werden konnte, waren vorab noch Messungen zur Charakterisierung des He/SO₂-Strahls notwendig. Der Molekularstrahl wird mit einem Mischungsverhältnis He/SO₂ = 4.5/1 erzeugt. Den Gaspuls der dann mit der Expansionsbedingung $p_0 d_0 = 57 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$ ($d_0 = 0.3 \text{ mm}$) bei einer Düsenöffnungs- spannung von 200 V und einem Öffnungs-Spannungspuls von 150 μs Dauer erzeugt werden kann, zeigt die nachfolgende Abbildung.

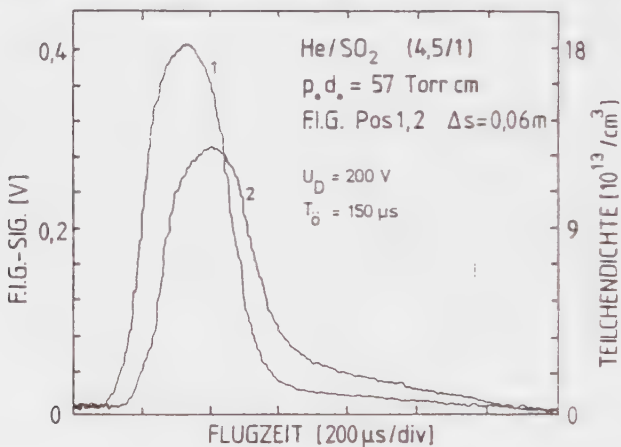


Abb.8.1: FIG-Signale vom He/SO₂-Strahl im Abstand 18.5 cm und 24,5 cm von der Düse

Die dargestellten Flugzeitverteilungen wurden mit dem schnellen Ionisationsmanometer in zwei verschiedenen Abständen zur Düse gemessen. Die FIG Messungen zeigen einen nahezu symmetrischen Puls. Man kann aus den beiden Kurven die Geschwindigkeiten im Strahl abschätzen: $v^* \approx 1000 \text{ m/s}$ (Geschwindigkeit der schnellsten Teilchen) und $\langle v \rangle \approx 980 \text{ m/s}$ (mittlere Geschwindigkeit). Durch eine später ausgeführte optische Messung, bei der die angeregten Moleküle beim Flug durch den optischen Detektor mit höherer Zeitauflösung beobachtet werden, kann man die Geschwindigkeiten genauer bestimmen. Dabei zeigt sich, daß die oben angegebenen Werte für v^* und $\langle v \rangle$ relativ gut stimmen. Für die niedrigste Geschwindigkeit erhält man ("optisch") einen

Wert von $v^1 \approx 940$ m/s. Die Geschwindigkeit der langsamsten Teilchen läßt sich mit dem FIG nur ungenau bestimmen, da in der Kollimatorkammer der durch den Gaspuls verursachte Druckanstieg, sich bereits selbst auf die abfallende Flanke des Gaspulses auswirkt, wenn sich das FIG in Pos2 befindet.

Durch die Signalabnahme in den beiden Positionen kann die Strahldivergenz mit $\approx 5^\circ$ (≈ 0.006 sr) abgeschätzt werden. Die in Abbildung 8.1 angegebene Teilchendichte ist die totale Teilchendichte, zur Ermittlung der SO_2 Dichte muß das Mischungsverhältnis berücksichtigt werden.

Mittels der aus den Flugzeitverteilungen bestimmten Geschwindigkeiten v^* , $\langle v \rangle$ und v^1 wird wieder über Gl.(2.14), wie in Abschnitt 4.2, mit geeignetem $T_{||}$ als translatorischer Strahltemperatur eine Geschwindigkeitsverteilung ermittelt.

In Abbildung 8.2 sind für 3 verschiedenen $T_{||}$ normierte Geschwindigkeitsverteilungen berechnet. In Gl.(2.14) wurde nun für $m = \langle m \rangle = 14.907$ amu eingesetzt.

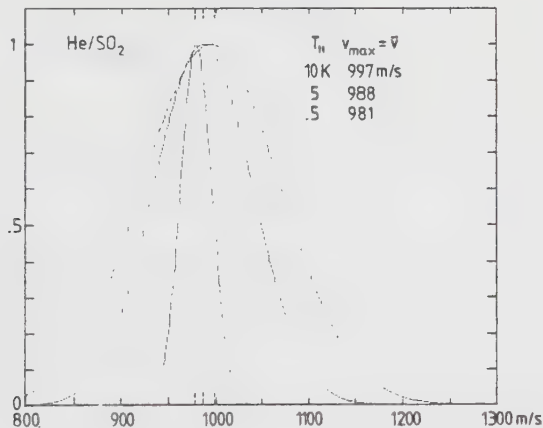


Abb.8.2: Geschwindigkeitsverteilung des He/ SO_2 -Strahls

Aus der obigen Abbildung kann man entnehmen, daß für ein $T_{||}$ von ≈ 0.5 -1K die gemessenen Geschwindigkeitswerte gut reproduziert werden; im folgenden wird deshalb dieser Wert für $T_{||}$ als gegeben angenommen. Die nächste Abbildung zeigt das qualitative Streuverhalten eines He/ SO_2 -Gaspulses nach der Streuung an einer (nur) mechanisch polierten Aluminiumoberfläche im Ver-

gleich zum Gaspuls in der Referenzposition. Da die Aluminiumoberfläche vor den Streuexperimenten keine weitere spezielle Reinigung erhielt, kann man deshalb davon ausgehen, daß der Streuprozess an einer, entsprechend der Restgaszusammensetzung (Vakuumdruck 1×10^{-6} mbar), bedeckten Aluminiumoxid-Oberfläche statt fand. Denn Aluminium ist immer mit einer natürlichen, etwa 30 Å dicken Oxidschicht bedeckt /83/.

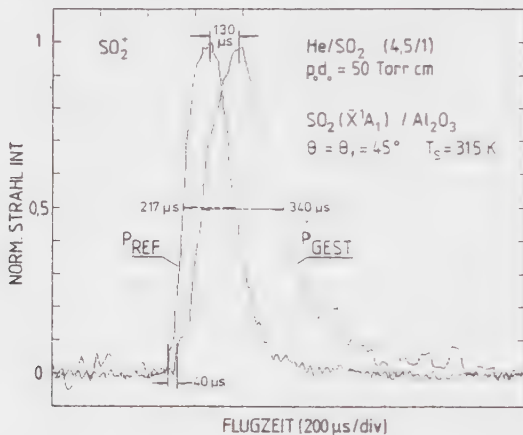


Abb.8.3: Ein an einer Aluminiumoxidoberfläche gestreuter SO_2 -Gaspuls im Vergleich zum Puls in P_{REF} ; Oberflächentemperatur 315K, $\theta_1 = \theta_s = 45^\circ$.

Die He/ SO_2 -Gaspulse wurden in der Referenz- und Streuposition mit dem Massenspektrometer nachgewiesen. In der obigen Abbildung ist als Beispiel das SO_2 -Signal dargestellt. Zum besseren Vergleich sind die Signale normiert. Das gestreute SO_2 -Signal ist ungefähr 75 mal kleiner als in der Referenzposition, kann jedoch noch sehr gut nachgewiesen werden. Bei einer rein cosinusförmigen Verteilung müßte das gestreute Signal unter Beobachtung in spekularer Richtung ($\theta_s = 45^\circ$) etwa 200 mal kleiner sein. Wie schon in den Streuexperimenten mit in He, Ar und Xe geseedetem $\text{Ni}(\text{CO})_4$, so zeigt sich auch hier mit He/ SO_2 , daß es nicht möglich ist, die Edelgase, d.h. hier die He-Atome in der Streuposition mit dem Massenspektrometer nachzuweisen.

In der Streuposition stand das Massenspektrometer unter einem Winkel von 45° zur Oberfläche, sodaß galt: $\theta_1 = \theta_s = 45^\circ$, d.h. die Messung erfolgte in spekularer Richtung. Die Oberfläche

hatte während der Streuexperimente eine Temperatur von 315 K. Aus Abbildung 8.3 ist zu sehen, daß wie bei der Streuung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$, auch bei der Streuung von SO_2 , in den Ankunftszeiten der Gaspulse im Massenspektrometer, zwischen Referenzposition und Streuposition ein deutlicher zeitlicher Unterschied besteht. Weiterhin ist die große zeitliche Verbreiterung des gestreuten Gaspulses gegenüber dem Gaspuls in der Referenzposition gut zu erkennen. Daraus folgt auch, daß die Geschwindigkeitsverteilung der gestreuten SO_2 -Moleküle breiter ist als im einlaufenden Gaspuls und die Moleküle bei der Streuung kinetische Energie verlieren.

Die Geschwindigkeit der gestreuten, elektronisch angeregten, SO_2 -Moleküle wird im nächsten Abschnitt mit dem optischen Detektor direkt gemessen, ohne daß eine Verweildauer auf der Oberfläche berücksichtigt werden muß. Man mißt auch dann nach der Streuung immer wesentlich langsamere Geschwindigkeiten als im einlaufenden Strahl. Aus Abbildung 8.3 können die Geschwindigkeiten der SO_2 -Moleküle nach der Streuung (auch) über die Beziehung $v_x = s / (s/v_1 + \Delta t)$ abgeschätzt werden, wobei v_1 die Geschwindigkeit im einlaufenden Strahl ist, $s = 0.03$ m der Abstand Oberfläche - Massenspektrometer und Δt der Laufzeitunterschied. Man erhält damit für die Geschwindigkeit der schnellsten SO_2 -Moleküle nach der Streuung $v_x \approx 450$ m/s, für $\langle v \rangle_x \approx 190$ m/s und für $v_x \approx 120$ m/s. Die Moleküle verlieren somit einen erheblichen Teil ihrer kinetischen Energie. Die Geschwindigkeit der schnellsten SO_2 Moleküle liegt trotzdem, im Gegensatz zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$, noch weit über der mittleren thermischen Geschwindigkeit (für SO_2 : $\langle v \rangle_{\text{therm}} = 324$ m/s bei $T = 315$ K). In Abbildung 8.3 sind im Signal in der Streuposition noch einige Strukturen zu sehen. Diese Strukturen erscheinen auch bei allen Wiederholungsmessungen und sogar unter veränderten Strahlbedingungen, z.B. bei der Verwendung eines Mischungsverhältnisses $\text{He}/\text{SO}_2 = 1.27/1$. Dies könnte auf charakteristische Geschwindigkeitsverluste bzw. kinetische Energieverluste der SO_2 -Moleküle hinweisen.

Die Winkelverteilung von SO_2 nach der Streuung an der verwendeten, relativ rauen Aluminiumoxidoberfläche, im Vergleich zu einer Cosinusverteilung ist in Abbildung 8.4 über das SO_2 -Signal dargestellt. Bei der Messung war $\theta_1 = 45^\circ$ und die Probentemperatur 315 K. Ebenso wie bei der Streuung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$,

mißt man auch mit SO_2 , bei den vorliegenden Oberflächenstrukturen fast eine cosinusförmige Streuwinkelverteilung. Auch bei SO_2 kann man jedoch noch gut die schwach bevorzugte Streuung in spekulärer Richtung (45°) erkennen. Die Winkelauflösung beträgt etwa 10° ; Streuwinkel $\theta_x < 15^\circ$ können nicht mehr gemessen werden, da dann das Massenspektrometer den einlaufenden Strahl stört; der einfallende Strahl hat auf der Al_2O_3 -Oberfläche einen Durchmesser von etwa 2.5mm.

Zur Darstellung der Winkelverteilung wurde bei jedem Streuwinkel die Fläche $F(\theta_x)$ des SO_2^+ -Signals des gestreuten Gaspulses ermittelt und $F(\theta_x)/F(\theta_x=15^\circ)$ über θ_x aufgetragen.

Die Winkelverteilung ist in Abschnitt 8.2 für die Abschätzung der Überlebenswahrscheinlichkeit der elektronisch angeregten SO_2 -Moleküle nach der Streuung wichtig.

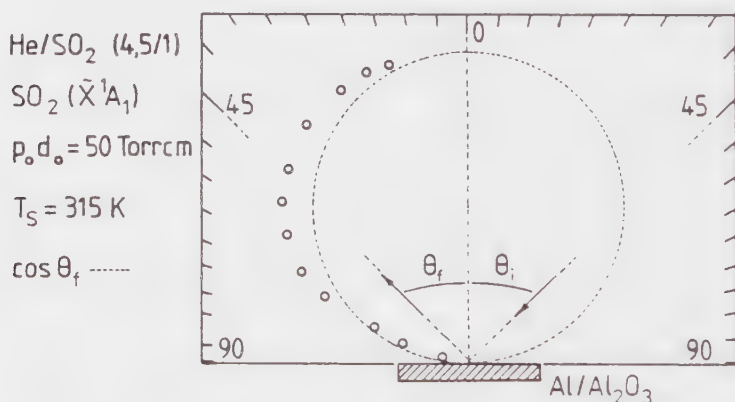


Abb.8.4: Winkelverteilung von SO_2 nach der Streuung an einer Al_2O_3 -Oberfläche ($T_s = 315 \text{ K}$, $\theta_i = 45^\circ$).

Die Messung des Fragmentierungsmusters von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei unterschiedlichen Temperaturen, nämlich im "kalten" Strahl, nach der Streuung und von "thermalisiertem" $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gas, zeigten deutliche Unterschiede. Vor allem das Fragmentierungsmuster im kalten Strahl ist im Vergleich zu dem von thermalisierten oder gestreuten Molekülen unterschiedlich. Die Ursache dafür ist, wie in Abschnitt 7.6 bereits erwähnt wurde, die Abhängigkeit der Fragmentbildung von der Besetzung der Schwingungszustände,

d.h. von der Vibrations-Temperatur.

Auch im He/SO₂-Strahl wurden die SO₂-Fragmente im einlaufenden, d.h. im kalten, sowie im gestreuten Strahl ermittelt. Ebenso wie die Fragmente von thermischem SO₂. Man beobachtet ähnliches Verhalten wie im Fall von Ni(CO)₄. Das Fragmentierungsmuster von SO₂ bei Raumtemperatur ($T = 305 \text{ K}$) und das von gestreuten SO₂-Molekülen (Al₂O₃-Oberfläche, $T_s = 315 \text{ K}$) ist fast gleich und unterscheidet sich deutlich vom Fragmentierungsmuster im kalten Strahl. In Abbildung 8.5 (auf der folgenden Seite) sind diese Meßergebnisse dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung sieht man die Fragmentierungsmuster im kalten (links) und im gestreuten Strahl (rechts) dargestellt. Darunter ist ein Massenspektrum von thermischem SO₂ wiedergegeben. Bei allen Messungen wurde das Massensfilter unter exakt den gleichen Bedingungen betrieben; die Elektronenenergie zur Ionisation war 61 eV. Im mitabgebildeten Histogramm in Abb.8.5 sind alle 3 Fragmentierungsmuster nochmals gemeinsam dargestellt.

8.2 Streuexperimente mit elektronisch angeregtem SO₂ und optischem Nachweis

Die Streuexperimente mit elektronisch angeregten SO₂-Molekülen werden so durchgeführt, wie es in Abbildung 7.8 schematisch dargestellt ist. Der He/SO₂-Strahl wird im Pulsmaximum vor der Oberfläche mit dem XeCl-Laser zur Fluoreszenz angeregt. Der Laser wird mit einer Zylinderlinse ($f = 208 \text{ mm}$) schwach auf den Molekularstrahl fokussiert. Die Fokuslinie liegt parallel und etwa 20 mm vor dem Molekularstrahl, sodaß die Anregung etwa mit einer Energiedichte von 0.8 J/cm^2 erfolgte.

Am Ende dieses Abschnitts folgen noch einige Anmerkungen zu den Anregungsbedingungen und zum angeregten elektronischen Zustand von SO₂. Der angeregte Strahl kann mit dem optischen Detektor in der Position P_v zwischen Anregungsbereich und Oberfläche, sowie in der Referenz- (P_{REF}) und Streuposition (P_{GEST}) nachgewiesen werden. Die Flugzeitverteilung der fluoreszierenden SO₂-Moleküle in P_v und P_{REF} (Abstand $\Delta s = 0.06 \text{ m}$) zeigt Abbildung 8.6. Die Signale sind hier noch so groß, daß die im nahen UV liegende Emission zeitaufgelöst mit dem Photomultiplier verfolgt werden kann. Das Photomultiplierausgangs-

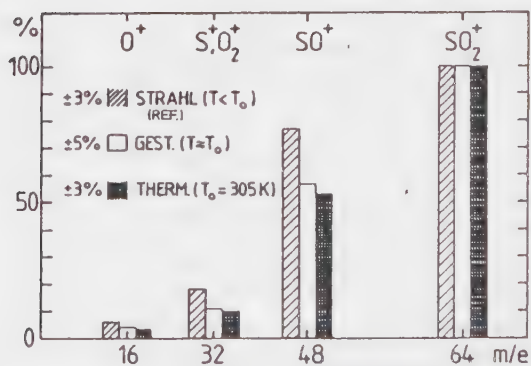
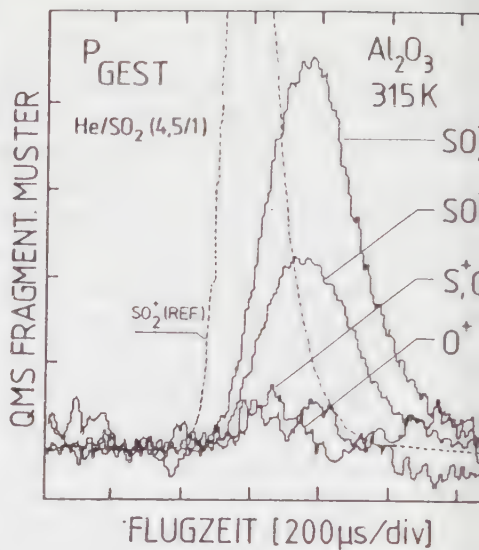
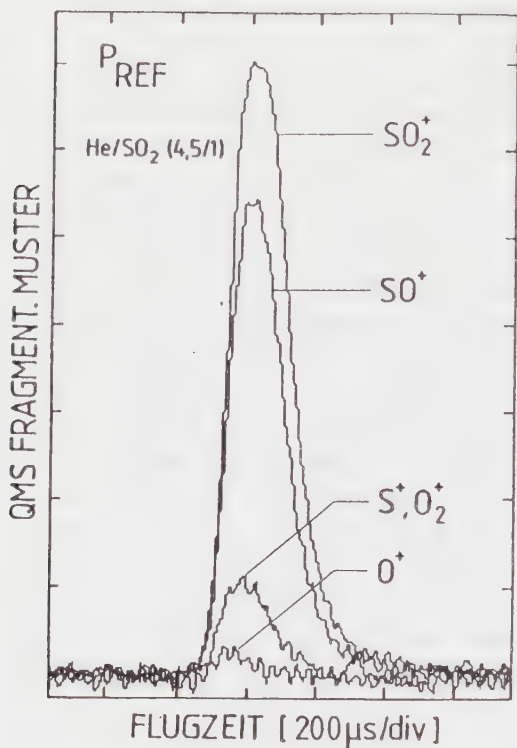


Abb.8.5: Massenspektrometer Fragmentierungsmuster von SO₂

oben links: im He/SO₂-Strahl in P_{REF}

oben rechts: gestreut an Al₂O₃ bei T₀=315 K

unten rechts: Massenspektrum von SO₂ bei T=300 K

unten links: gemeinsame Darstellung im Histogramm

signal geht über einen Parallelwiderstand mit 820Ω direkt in den $1M\Omega$ Eingang des digitalen Speicheroszilloskops.

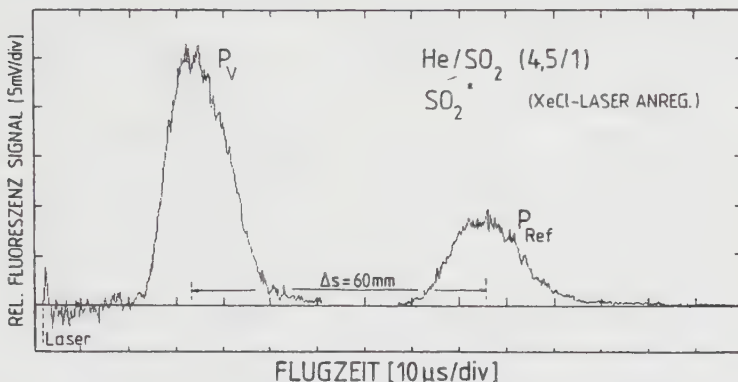


Abb.8.6: Fluoreszenzsignale von SO_2 im He/SO_2 -Strahl in P_V und P_{REF} nach XeCl -Laseranregung.

Aus dem Laufzeitunterschied des Gaspulses durch den optischen Detektor in den zwei betrachteten Positionen kann auf einfache Weise die mittlere Lebensdauer $\langle \tau \rangle$ der angeregten SO_2 -Moleküle über die Beziehung $s(t) = s_0 \cdot \exp(-kt)$, bzw. $\langle \tau \rangle = 1/k = t/\ln(s_0/s(t))$, abgeschätzt werden. Mit $t \approx 62 \mu\text{s}$ Laufzeitunterschied und mit s_0 und $s(t)$ als Signalintensitäten in den Maxima, erhält man $\langle \tau \rangle \approx 55 \mu\text{s}$. Die wirkliche Lebensdauer kann etwas länger sein, da in der Abschätzung die Signalabnahme auf Grund der Geschwindigkeitsverteilung (was ein Auseinanderlaufen bewirkt), sowie eine kleine Abnahme durch eine noch vorhandene Molekularstrahldivergenz nicht berücksichtigt wurde.

In Abbildung 8.6 können aus den Anstiegs- und Abfallflanken der Signale in P_V und P_{REF} die Geschwindigkeiten der schnellsten (v^*), der mittleren ($\langle v \rangle$) und der langsamsten (v^1) SO_2 -Moleküle genauer bestimmt werden als aus einer Messung mit dem FIG; man erhält $v^* \approx 1005 \text{ m/s}$, $\langle v \rangle \approx 980 \text{ m/s}$ und $v^1 \approx 940 \text{ m/s}$.

Aus einem Meßsignal wie in Abbildung 8.6, z.B. in P_V , könnte man bei räumlich schmälerer Laseranregung und bei Verwendung einer speziellen Blende im optischen Detektor sehr genau die gesamte Geschwindigkeitsverteilung messen.

Die folgende Abbildung zeigt nun, daß nach der Streuung von elektronisch angeregten SO_2 -Molekülen an einer Al_2O_3 -Oberfläche, noch SO_2 -Moleküle in elektronisch angeregten Zuständen beobachtet werden können.

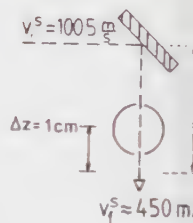
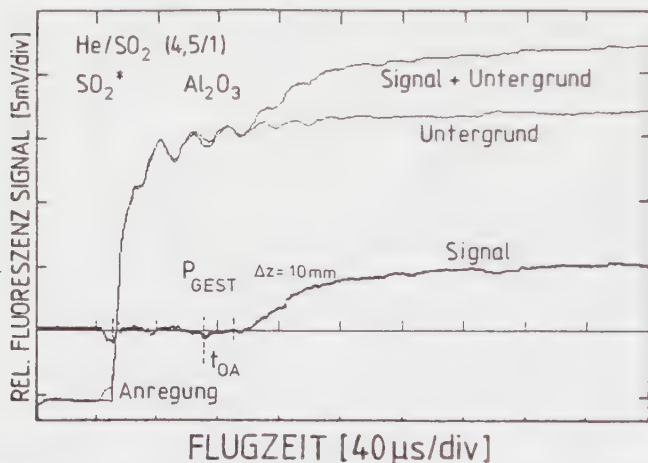


Abb.8.7: Fluoreszenzsignal von elektronisch angeregten SO_2 -Molekülen nach der Streuung an einer Al_2O_3 -Oberfläche ($T_s = 315 \text{ K}$, $\theta_i = \theta_r = 45^\circ$).

Durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche werden die SO_2 -Moleküle, wie Abbildung 8.4 zeigt, in einen größeren Winkelbereich gestreut, was dazu führt, daß die Teilchendichte stark ausgedünnt wird (etwa um den Faktor 75), und somit auch nur noch wenige angeregte Moleküle in die Öffnung des optischen Detektors eintreten, wenn dieser in Position P_{GEST} steht. Aus diesem Grund wurde das Fluoreszenzsignal der gestreuten, und noch angeregten SO_2 -Moleküle hier anders aufgezeichnet als in P_v oder P_{REF} . Wie in Abschnitt 7.5 beschrieben, wird dazu der Impedanzwandler benutzt. Er wird hier praktisch als Integrator verwendet und für ein damit aufgenommenes Signal ist der Spannungswert im Maximum proportional zur gesamten Ladung die im Photomultiplier erzeugt wird.

Steht der optische Detektor in einer Position um gestreute Moleküle nachzuweisen, dann wirkt die streuende Oberfläche wie ein Spiegel, sodaß auch ein Teil des Laserlichts und des laserinduzierten Fluoreszenzlichts, das von getroffenen Apparatur-

teilen ausgeht, in den optischen Detektor bzw. auf den Photomultiplier gelangt. Dieses Untergrundsignal ist in Abbildung 8.7 vom Signal das den Untergrundanteil enthält subtrahiert. (Beim digitalen Speicheroszilloskop kann im Average-Betrieb die Subtraktionsfunktion nicht mehr verwendet werden, deshalb mußte die notwendige Subtraktion über ein Computerprogramm erfolgen.)

Da die Probenoberfläche für den optischen Detektor in der Streuposition wie ein Spiegel wirkt, könnte das Differenzsignal in dieser Position von SO_2 -Molekülen stammen, die bei ihrem Flug in Richtung Oberfläche, ein in Flugrichtung emittiertes Photon, über die Oberfläche in den optischen Detektor gestreut haben, und das Signal somit garnicht von gestreuten, noch angeregten Molekülen herrührt. Dies kann ausgeschlossen werden, wenn man den optischen Detektor in seiner Position relativ zur Oberfläche verändert, und entsprechend Abbildung 8.8 zeigt, daß der Anstiegszeitpunkt des Fluoreszenzsignals von der Position abhängt.

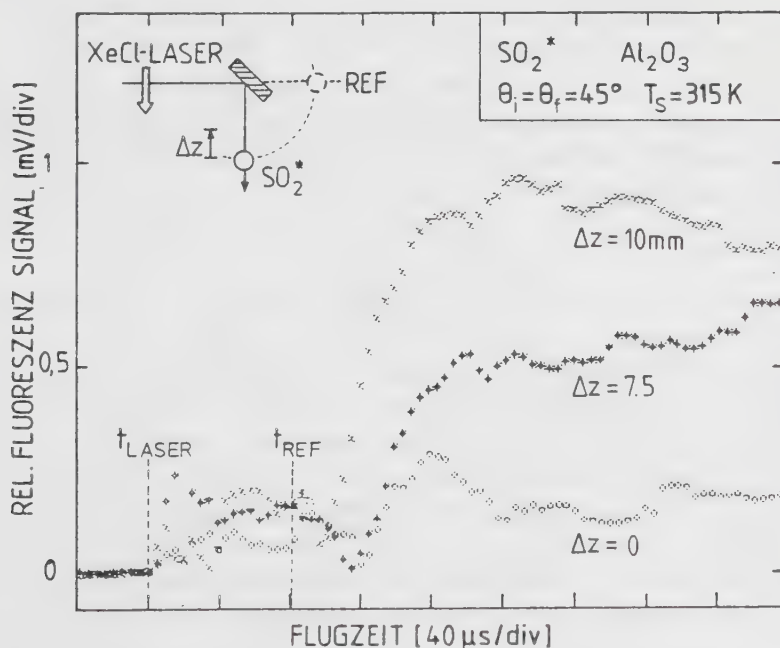


Abb.8.8: Fluoreszenzsignale von gestreuten SO_2 -Molekülen in 3 verschiedenen Abständen nach der Oberfläche.

Das besagt eindeutig, daß das Signal von gestreuten, angeregten SO_2 -Molekülen herrührt, wenn sie durch den optischen Detektor fliegen.

Die Meßergebnisse in Abbildung 8.8 stellen eines der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit dar. Hiermit wurde zum erstenmal in einem Streuexperiment mit elektronisch angeregten Molekülen gezeigt, daß es nach der Streuung an einer Oberfläche, noch Moleküle im elektronisch angeregten Zustand gibt.

Aus zeitlichen Gründen war es nicht mehr möglich eine volle Winkelverteilung mit dem optischen Detektor zu bestimmen. Es konnte aber festgestellt werden, daß für $\theta_x > 45^\circ$ bzw. $\theta_x < 45^\circ$ das Fluoreszenzsignal im Vergleich zu $\theta_x = 45^\circ$ größer bzw. kleiner ist. D.h. auch die elektronisch angeregten Moleküle werden entsprechend wie die unangeregten SO_2 -Moleküle in eine nahezu cosinusförmige Winkelverteilung gestreut.

Durch die Positionsänderung des optischen Detektors hat man die Möglichkeit, die Geschwindigkeit der angeregten Moleküle nach der Streuung direkt zu bestimmen. Im Weg-Zeit-Diagramm in Abbildung 8.9 ist eine solche Messung dargestellt. Durch diese direkte Messung der Geschwindigkeit der gestreuten Moleküle zeigt sich eindeutig die Verlangsamung in der Geschwindigkeit nach der Streuung. In Abbildung 8.9 ist die Geschwindigkeit für die schnellsten (angeregten) SO_2 -Moleküle nach der Streuung bestimmt.

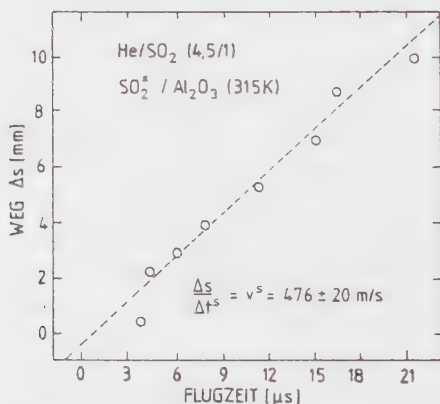


Abb.8.9: Bestimmung der Geschwindigkeit für die gestreuten elektronisch angeregten SO_2 -Moleküle.

Trägt man das (Maximum des) Fluoreszenzsignals des gestreuten Gaspulses über dem Abstand auf und vergleicht es in einer logarithmischen Auftragung entsprechend (Abbildung 8.10) mit einem rein exponentiellen Zerfall, zeigt sich in der stärkeren Abnahme der Einfluß der Streuung in einen größeren Winkelbereich.

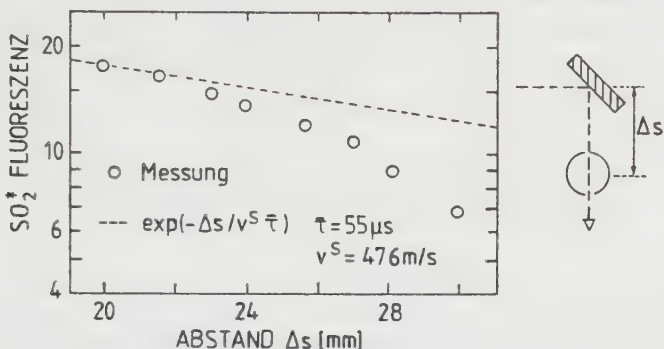


Abb.8.10: Vergleich der gemessenen Signalabnahme mit einer rein exponentiellen Signalabnahme.

Das Maß dieser gemessenen, stärkeren Signalabnahme kann für die Abschätzung der Überlebenswahrscheinlichkeit der elektronisch angeregten SO₂-Moleküle nach der Streuung verwendet werden. Im Folgenden wird die Abschätzung der elektronischen Überlebenswahrscheinlichkeit durchgeführt.

- Abschätzung der Überlebenswahrscheinlichkeit

Eine wichtige Größe beim Streuprozess von (elektronisch) angeregten Molekülen ist die Überlebenswahrscheinlichkeit, oder anders ausgedrückt, der prozentuale Anteil der Moleküle, die den Wechselwirkungsprozess mit der Oberfläche im (elektronisch) angeregten Zustand überlebt haben. Diese Überlebenswahrscheinlichkeit kann aus den vorliegenden Messungen ermittelt werden. Dazu müssen die Fluoreszenzsignale in Referenz- und Streuposition miteinander verglichen werden. In der Referenzposition konnte auf Grund des großen Signals noch zeitaufgelöst gemessen werden, wohingegen in der Streuposition das durch Streuung in einen größeren Winkelbereich und durch (eventuelle)

Quenchprozesse stark reduzierte Fluoreszenzsignal am Ausgang des Photomultipliers mit dem Impedanzwandler "integriert" aufgezeichnet werden mußte. Da jedoch in beiden Positionen mit der gleichen Multiplier-Verstärkungsspannung gemessen wurde, ist bei Berücksichtigung der Abschwächung durch die Winkelverteilung und der langsameren Geschwindigkeit der Moleküle nach der Streuung das Verhältnis der vom Photomultiplier erzeugten Gesamtladung in den beiden Meßpositionen ein direktes Maß für die Überlebenswahrscheinlichkeit. Es wird hier angenommen, daß der elektronische Zustand wenn er "überlebt", beim Stoß nicht geändert wird.

Für die Gesamtladung Q_{REF} in der Referenzposition gilt, mit R_E als Eingangswiderstand des Oszilloskops ($R_E = 1M\Omega + 820\Omega$ parallel):

$$Q_{REF} = \frac{1}{R_E} \int u_A(t) dt$$

Das in P_{REF} zeitaufgelöst gemessene Fluoreszenzsignal, d.h. die Spannung $u_A(t)$, liegt digital gespeichert vor und kann numerisch integriert werden. Die Zeitauflösung pro Kanal war $100/500 \mu s = 0.2 \mu s$, bei 500 Kanälen; die y-Empfindlichkeit war 5 mV/div (Abbildung 8.6), daraus ergibt sich (bei Berücksichtigung der digitalen Teilung der y-Achse) ein Wert von $20/128 \text{ mV pro y-Einheit}$. Somit gilt:

$$Q_{REF} = \frac{1}{R_E} \int u_A(t) dt = \frac{20 \text{ mV} \cdot 0.2 \mu s}{819 \Omega \cdot 128} \sum_{n=1}^{500} \frac{1}{2} (K(n+1) + K(n))$$

$$Q_{REF} = 1.68 \times 10^{-7} \text{ Vs} / 819 \Omega = 2.05 \times 10^{-10} \text{ As}$$

In der Streuposition war dem Photomultiplier der Impedanzwandler nachgeschaltet. Wie in Abschnitt 7.5 gezeigt wurde, läßt sich bei der Verwendung des Impedanzwandlers, die insgesamt vom Photomultiplier erzeugte Ladung durch $Q(t_P) = C_L u_A(t_P)$ bestimmen, wobei $u_A(t_P)$ das Maximum der Spannung des Ausgangssignals ist; siehe Abbildung 7.10-7.12. D.h. $Q_{0 \dots t} = C_L u_A(t_P)$, wobei für $C_L = 4.41 \times 10^{-10} \text{ F}$ gilt.

Man erhält damit für das Fluoreszenzsignal nach der Streuung, entsprechend Abbildung 8.7, mit $u_A(t_P) \approx 1 \text{ mV}$:

$$Q_{\text{GEST}} = 4.41 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot 1 \text{ mV} = 4.41 \times 10^{-13} \text{ As}$$

Zum Vergleich von Q_{GEST} mit Q_{REF} , muß für Q_{GEST} noch die Streuwinkelverteilung berücksichtigt werden, sowie die Tatsache, daß die Geschwindigkeit nach der Streuung langsamer ist, und somit mehr Moleküle auf dem Weg von der Oberfläche zum Detektor durch spontane Emission zerfallen können.

Die mittlere Geschwindigkeit nach der Streuung ist etwa $\bar{v}_x \approx 355 \text{ m/s}$; ($v_x \approx 476 \text{ m/s}$ und $v_x^{-1} \approx 235 \text{ m/s}$, nach Abb.8.7), bei einer mittleren Lebensdauer von $\tau \approx 55 \mu\text{s}$, ergibt sich für Q_{GEST} auf Grund dieser langsameren Geschwindigkeit der Korrekturfaktor k_G .

$$k_G = \exp(-ks/\bar{v}_1) / \exp(-ks'/\bar{v}_x) \cdot \exp(-kd/\bar{v}_x) / \exp(-kd/\bar{v}_1) = 1.59 \cdot 0.72$$

Dabei ist $\bar{v}_1 = 980 \text{ m/s}$ die mittlere Geschwindigkeit vor der Streuung und $d = 1 \text{ cm}$ der effektive Durchmesser des optischen Detektors; der Abstand Oberfläche - optischer Detektor in P_{REF} ist $s = 0.03 \text{ m}$ und in P_{GEST} ist dieser Abstand $s' = 0.02 \text{ m}$. Es wird angenommen, daß sowohl vor und nach der Streuung mit der gleichen Zerfallskonstanten $k = 1/\tau$ gerechnet werden kann. Die Berücksichtigung der Streuwinkelverteilung für Q_{GEST} ist etwas problematisch, da nach Abbildung 8.4 keine reine Cosinusverteilung vorliegt und deshalb auch die gesamte Winkelverteilung nicht bekannt ist. Aus diesem Grund wird zur Ermittlung des Korrekturfaktors für die Winkelverteilung eine massenspektrometrische Messung verwendet. Da die Fluoreszenzsignale bei $\theta_1 = \theta_x = 45^\circ$ gemessen wurden, ergibt ein Vergleich der (gesamten) ionischen Fragmente, gemessen mit dem Massenspektrometer in P_{REF} und bei $\theta_x = 45^\circ$, einen Korrekturfaktor k_w für die Berücksichtigung der Winkelverteilung zur Überlebenswahrscheinlichkeit von (siehe Abb.8.5 oben):

$$k_w = \Sigma \text{Sig}_{\text{REF}} / \Sigma \text{Sig}_{\text{GEST}} \approx 15$$

Mit den Korrekturfaktoren k_G und k_w , sowie den Werten für die den Fluoreszenzsignalen entsprechenden Gesamtladungen Q_{REF} und Q_{GEST} ergibt sich für die "elektronische" Überlebenswahrscheinlichkeit W_e :

$$W_e = Q_{\text{GEST}} \cdot k_w \cdot k_G / Q_{\text{REF}} = 0.037 \approx 4\%$$

Bei Annahme einer rein cosinusförmigen Winkelverteilung ($k_w \approx 21$) ergäbe sich eine elektronische Überlebenswahrscheinlichkeit von $\approx 5\%$. Man kann damit eine elektronische Überlebenswahrscheinlichkeit bei der Streuung von elektronisch angeregtem SO_2 an einer Al_2O_3 -Oberfläche im Bereich von 4-5% annehmen.

Da es praktisch keine Vergleiche gibt, ist es schwierig zu sagen, ob die hier ermittelte Überlebenswahrscheinlichkeit für die elektronische Anregung als groß oder klein angesehen werden kann. Weiterhin stellt sich die Frage, welcher oder welche physikalischen Prozesse für die $\approx 95\%$ Deaktivierung verantwortlich sind.

Mit der in Abschnitt 2.4 in Gl.(2.10) angegebenen Relaxationswahrscheinlichkeit P ergibt sich hier für die entsprechenden Werte für die Streuung von elektronisch angeregten SO_2 -Molekülen an $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit $d_{\text{min}} \approx 30 \text{ \AA}$ sowie mit $\bar{v}_1 = 980 \text{ m/s}$, $\bar{v}_2 = 355 \text{ m/s}$, $x_{\text{min}} \approx 2 \text{ \AA}$ und $k_{\text{bulk}} \approx 2 \times 10^{11} / \text{s}$: $P = 0.9995$. Es wurde hier k_{bulk} nach Gl.(2.4) abgeschätzt, wobei für das Dipolmoment ein Wert verwendet wird, der sich aus der im folgenden Abschnitt angegebenen Oszillatorstärke bestimmt. Da sich hier für P praktisch 1 ergibt, bedeutet das, daß Dämpfungsprozesse durch die Anregung von Elektron-Lochpaaren, zu der experimentell ermittelten, kleinen Überlebenswahrscheinlichkeit praktisch auch nichts beitragen.

Durch den "direkten" Stoß mit der Oberfläche kann eine elektronische Relaxation stattfinden. Die elektronische Anregungsenergie kann dabei im Molekül umverteilt werden und dann anschließend auf die Oberfläche übertragen werden, oder sie kann direkt auf die Oberfläche übertragen werden; dies könnte man dann eventuell mit dem Kalorimeter messen.

Wie in Abschnitt 2.4 erwähnt, wirken sich Oberflächenrauigkeiten auf die Vibrationsdeaktivierung (von NO) drastisch aus. Oberflächenrauigkeiten und Adsorbate könnten somit auch für die elektronische Deaktivierung eine wichtige Rolle spielen.

Durch weitere Streuexperimente mit elektronisch angeregten SO_2 -Molekülen an dielektrischen Einkristallspaltflächen und an reinen, sowie definiert, adsorbatbedeckten (Einkristall-) Metalloberflächen könnten einige dieser Fragen geklärt werden.

- Anmerkungen zu den Anregungsbedingungen

Das SO₂ in der freien Gasphase enthält u.a. 3 Absorptionsbanden die zwischen 390nm bis 330nm (sehr schwach), 339nm bis 260nm (mittel) und 235nm bis 180nm (stark) erscheinen /19,120/.

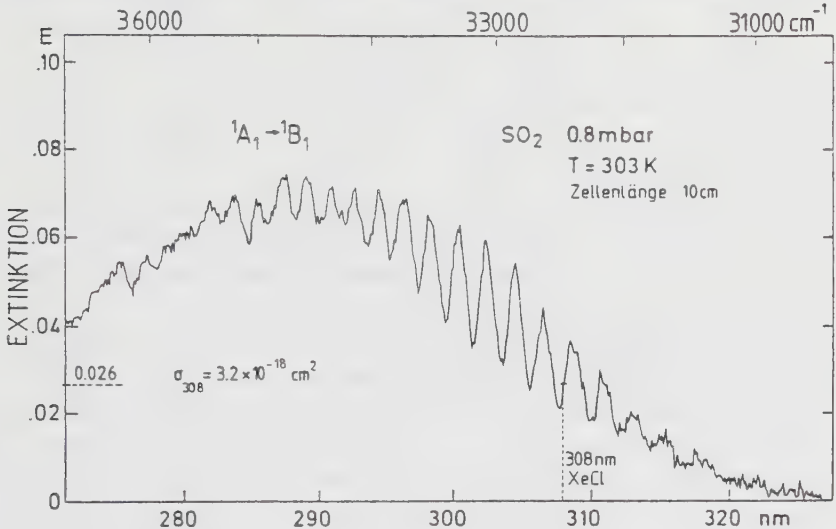


Abb.8.11: Langwelliger Teil der mittleren Absorptionsbande von SO₂.

Die Grundzustands-Elektronenkonfiguration definiert einen ¹A₁-Zustand. Die erste elektronisch angeregte Konfiguration entspricht einem Singulett ¹B₁-Zustand und einem Triplett ³B₁-Zustand. Nach den Hund'schen Regeln liegt der Triplettzustand energetisch unter dem Singulettzustand. Abbildung 8.11 zeigt im langwelligem Teil der mittleren Absorptionsbande den Bereich der XeCl-Laseranregung und in Abbildung 8.12a,b die gesamte mittlere Absorptionsbande (a) und die entsprechenden elektronischen Zustände (b) /118/. Aus Abb.8.11 wird der Absorptionskoeffizient σ bei 308nm ermittelt, und aus Abb.8.12a die Oszillatorstärke f des Übergangs.

Das Absorptionsspektrum wurde wieder mit dem Bruins UV-Spektrometer bestimmt, und zeigt bei (relativ schwacher Auflösung) die Schwingungsstruktur des ¹B₁ ← ¹A₁ Übergangs. Aus der gemessenen Extinktion von 0.026E bei 308nm (XeCl Laser) ergibt sich ein Absorptionsquerschnitt von $\sigma = E \cdot \ln(10) / (n \cdot l) = 3.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$.

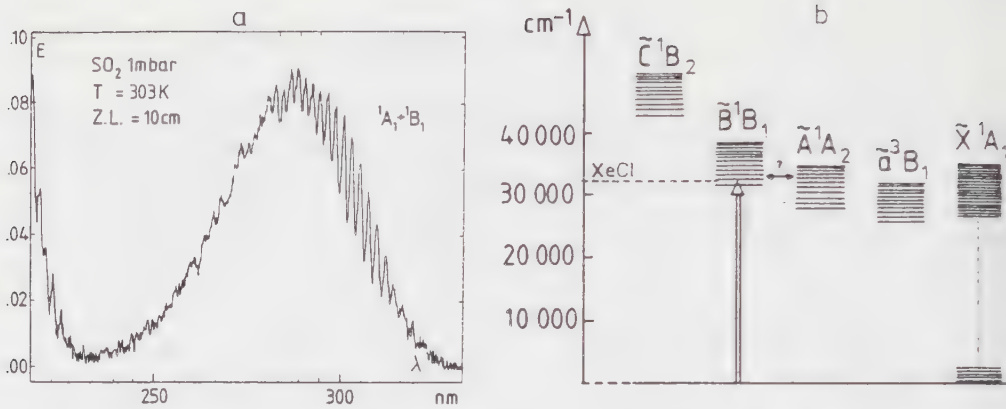


Abb.8.12a,b: Mittlere Absorptionsbande (a) von SO₂ und die zugehörigen elektronischen Zustände (b).

Eine Abschätzung der Sättigungsintensität $I_s = \hbar\omega / (2\sigma\tau)$, mit $\hbar\omega$ als der Energie des Anregungsphotons (4eV XeCl), mit σ dem Absorptionsquerschnitt und τ der mittleren Lebensdauer, ergibt sich $I_s = 1.92 \times 10^3 \text{ J/cm}^2\text{s}$. Da die Anregung mit $\approx 0.8 \text{ J/cm}^2$ in $\approx 16 \text{ ns}$ erfolgte, also $I_s \approx 5 \times 10^7 \text{ J/cm}^2\text{s}$ war, zeigt sich, daß alle SO₂-Moleküle im Strahl angeregt wurden.

Weiterhin liefert die Bestimmung der Oszillatorstärke f aus dem gemessenen Absorptionsspektrum der mittleren Bande mit $f = 4\pi m_e c \epsilon_0 A / (N_A e^2)$, mit $A = \int \alpha(\nu) d\nu$, (A in $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$), dem Integralen Absorptionskoeffizienten der Bande, den Wert $f = 4.7 \times 10^{-2} / 121$. Dieser kleine Wert besagt, daß es sich um einen verbotenen Übergang handelt.

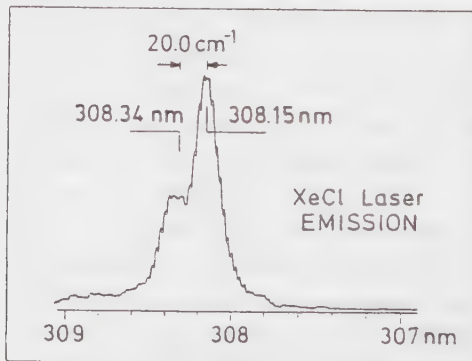


Abb.8.13: Spektrum der zur Anregung verwendeten Laserstrahlung.

Das Spektrum der zur Anregung in den ersten elektronischen Zustand verwendeten Laserstrahlung zeigt die Abbildung 8.13, aus der man die Breitbandigkeit der Anregung erkennt. Das Spektrum in Abb.8.13 wurde mit einem Czerny-Turner Monochromator, Auflösung 25000, von Jobin-Yvon gemessen, mit einem OSA-System als Detektor.

In /118/ wurde in Übersichtsmessungen die vibronische Struktur von SO_2 im Bereich von 300-330nm laserspektroskopisch untersucht. Die Rotationsstruktur von sieben Absorptionsbanden wurde hochaufgelöst vermessen. Im untersuchten Energiebereich finden Übergänge in die beiden energetisch tiefsten, elektronisch angeregten Singulett-Zustände statt. Dabei wurde gefunden, daß die Born-Oppenheimer-Näherung bei der Beschreibung dieser beiden Zustände nicht mehr gerechtfertigt ist. Die untersuchten vibronischen Zustände zeigen gleichzeitig Eigenschaften des $\tilde{\text{B}}^1\text{B}_1$ - und des $\tilde{\text{A}}^1\text{A}_2$ -Zustands, was durch ein einfaches Modell der vibronischen Kopplung qualitativ erklärt werden kann.

In den untersuchten, vibronisch gekoppelten Zuständen treten außerdem Störungen durch andere elektronische Zustände auf. Durch eine Analyse der mit diesen Störungen verbundenen Zeeman-Aufspaltungen konnte in /118/ gezeigt werden, daß eine Wechselwirkung mit Triplettzuständen die Hauptursache der Störung ist.

Diese Ergebnisse sind für weitere Untersuchungen der Wechselwirkung von elektronisch angeregtem SO_2 mit Oberflächen wichtig, insbesondere für die geplanten Experimente mit zustandsselektivem Nachweis.

9. Kalorimetermessungen

9.1 Beschreibung des Kalorimeters

Bei den Messungen mit dem pyroelektrischen Kalorimeter handelt es sich ebenfalls um Streuexperimente mit Teilchenstrahlen, wobei aber der Energieübertrag direkt gemessen werden kann. An der aluminiumbedampften Oberfläche der Detektorfolie wurden reine Edelgasatomstrahlen und in Edelgasen geseedete Molekülstrahlen aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und SO_2 gestreut. Diese Experimente stehen somit in direktem Zusammenhang mit den in Kapitel 7. und 8. beschriebenen Streuexperimenten. Die Kalorimetermessungen ergänzen die vorhergehenden Streuexperimente und liefern zusätzliche Argumente für deren Interpretation.

Kalorimeter oder Bolometer die den pyroelektrischen Effekt von PVDF-Folien oder kristallinen Substanzen ausnutzten, wurden schon von anderen Gruppen [122-124] benutzt um schnelle Energietransferprozesse bei Oberflächenreaktionen zu messen, wie z.B. bei der Laserinduzierten Desorption [123]. Weiterhin gibt es einige Arbeiten, in denen SF_6 -Molekülstrahlen mit einem pyroelektrischen Kalorimeter untersucht wurden. Von Apatin et al [125] sowie von Radloff et al [126] wurde der Energieübertrag von schwingungsangeregten SF_6 -Molekülen beim Auftreffen auf die Kalorimeteroberfläche gemessen. Allerdings wird in diesen Arbeiten von der falschen Vorstellung ausgegangen, die Moleküle geben beim Stoß ihre gesamte innere Energie aufs Kalorimeter ab. Es wird nicht berücksichtigt, daß es sich um einen Streuprozess handelt, bei dem viele Moleküle im schwingungsangeregten Zustand überleben.

Das Kalorimeter befindet sich wie das FIG in der Kollimatorkammer, auf einem Manipulator zur Positionierung und Justierung im Molekularstrahl. Der empfindliche Teil dieses Detektors ist eine dünne Folie aus organischem, polymerem Material, aus Polyvinylidenfluorid, abgekürzt PVDF (Strukturformel siehe Abb.9.1). Da mit diesem Detektor z.B. beim Auftreffen von Teilchen direkt die beim Streuprozess übertragenen Energiemengen gemessen werden können, bezeichnet man diesen Detektor als Kalorimeter.

Im folgenden wird der Aufbau des Kalorimeters sowie seine

Funktionsweise kurz beschrieben. Es bestehen allerdings verschiedene theoretische Hypothesen zur Erklärung des piezo- und pyroelektrischen Effekts im PVDF, wie auch in anderen inzwischen gefundenen "aktiven" Polymeren /127,128/.

Die hier verwendete piezo- und pyroelektrische Folie ist ein kommerzielles Produkt und stammt von der Firma Deutsche Solvay /129/. Auf der etwa 9 μm dicken PVDF-Folie sind zur elektrischen Kontaktierung beidseitig etwa 1 μm dicke Aluminiumschichten aufgedampft; der pyroelektrische Detektor ist praktisch ein Kondensator mit Dielektrikum. Die Folie wird in einem speziellen Spannring in einer Hochfrequenzabschirmung gehalten. Von dieser Hochfrequenzabschirmung, die isoliert aufgehängt am Manipulator befestigt ist, führt eine koaxiale Signalleitung aus der Vakuumkammer heraus. Elektrische Versorgungsleitungen werden für diesen Detektor nicht benötigt. Eine der Aluminiumoberflächen dient als Oberfläche für Streuexperimente und wird direkt dem Molekularstrahl ausgesetzt. Die Streuung findet in diesem Fall also an einer Aluminiumoxidoberfläche statt (siehe Abschnitt 3.4). Streuende Oberfläche und Detektor sind somit identisch, was neuartige Messungen ermöglicht. Der Detektor befindet sich bei allen Messungen im Abstand von ≈ 12 cm zur Düse. Der Winkel zwischen Oberflächennormale und Molekularstrahlrichtung ist für einen besseren Vergleich mit den anderen Streuexperimenten immer 45° . Abbildung 9.1 zeigt in einem Foto und in einer Skizze den Aufbau des Kalorimeters.

Pyroelektrische Materialien zeigen bei Änderung ihrer Temperatur, d.h. ihres Energieinhalts, eine Oberflächenladung die proportional zur Temperaturänderung ist. Sie wird hervorgerufen durch permanente Dipole die im pyroelektrischen Material einheitlich orientiert sind, im Normalfall aber durch Oberflächenladungen kompensiert werden. Ändert sich mit einer Temperaturänderung das Dipolmoment, so ist diese Kompensation nicht mehr vollständig und man mißt in Richtung der Dipole eine induzierte Ladung, d.h. einen entsprechenden Strom oder eine Spannung, die proportional zur Temperaturänderung ist. Natürliche Pyroelektrika, z.B. Turmalin, haben ein hexagonales Gitter und sind durch das Fehlen eines Inversionszentrums gekennzeichnet.

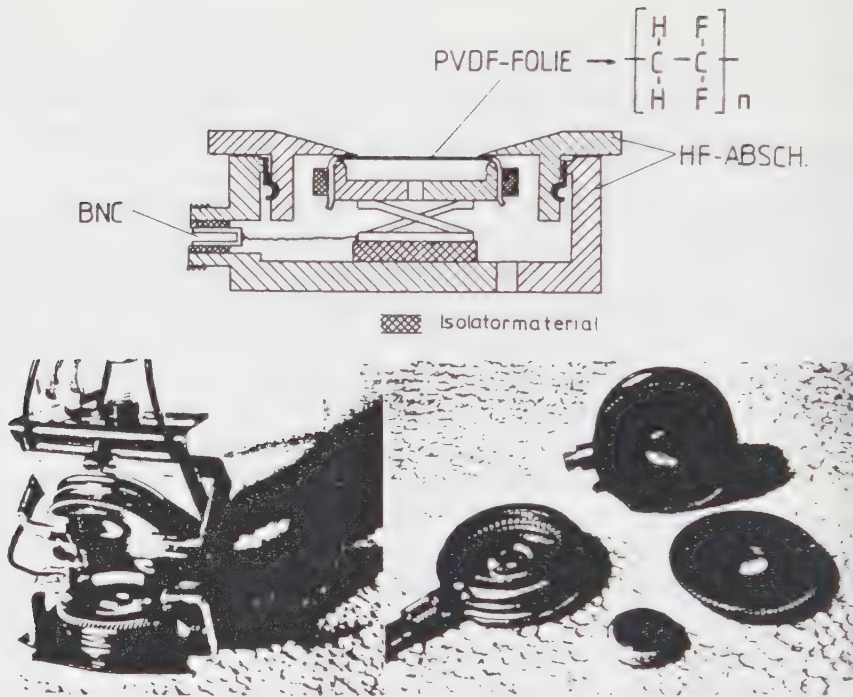


Abb.9.1: Aufbau des pyroelektrischen Detektors; oben schematischer Längsschnitt; Foto links: zwei Detektoren auf dem Manipulator montiert; Foto rechts: der Detektor zerlegt.

Pyroelektrika sind stets auch piezoelektrisch, während nicht alle Piezoelektrika auch pyroelektrisch sind, wie dies durch die folgende Skizze näher erläutert wird.

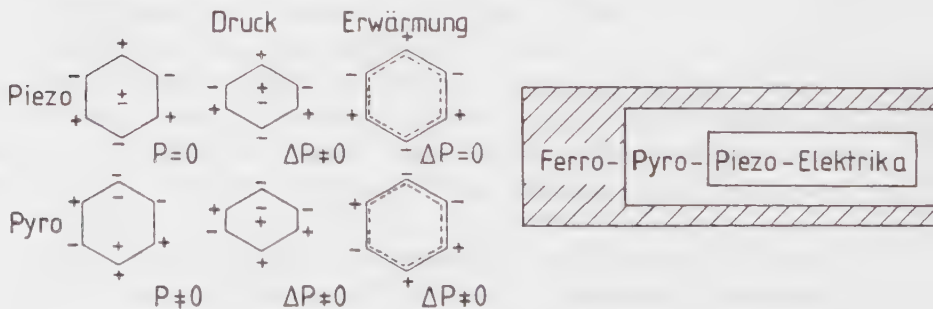


Abb.9.2: Darstellung zur Verdeutlichung der Piezo- und Pyroelektrizität.

Auch im PVDF sind mikrokristalline Bereiche für die pyroelektrischen Eigenschaften der Folie verantwortlich /130/, obwohl wie schon erwähnt, die Folie aus organischem Material besteht. Das stark elektronegative Fluor erzeugt in diesem Material ein permanentes Dipolmoment. Durch das Strecken der Folie werden die Polymerketten und damit auch die Kohlenstoff-Fluorverbindungen, bzw. die Dipolmomente gleichsinnig orientiert. Dies führt zu einer makroskopischen Polarisation.

Die höchsten piezo- und pyroelektrischen Koeffizienten zeigen die β -Kristallite, da hier die Polymerketten parallel liegen. Die statistisch orientierten Kristallite müssen aber noch zusätzlich orientiert werden. Hierfür ist eine ferro-elektrische Polarisation erforderlich, um einen hohen Anteil an ausgerichteten β -Kristalliten zu erreichen, was z.B. durch eine Korona-Entladung geschehen kann /127,130/.

Die aufgedampften Aluminiumschichten dienen als Elektroden zum Abgriff der durch Temperaturänderung induzierten Ladungen. Trifft "Strahlung" (Licht, Wärme oder auch materielle Teilchen) auf den Detektor, d.h. auf die Aluminiumoberfläche, wird Energie übertragen. Die Energie kann von der Aluminiumschicht sowohl aufgenommen als auch abgegeben werden. Im Fall der Energieaufnahme, wird die absorbierte Energie in der Al-Schicht in Wärme umgewandelt und zur PVDF-Folie transportiert. Dort wird durch die Temperaturänderung eine Ladungsverschiebung induziert, die über die Elektroden abgegriffen und nachgewiesen werden kann. Die Energieaufnahme bzw. eine Temperaturerhöhung bewirkt eine bestimmte Signalpolarität. Signale mit hierzu entgegengesetzter Polarität können so als Temperaturerniedrigung bzw. als Energieabgabe identifiziert werden. Die abgegriffene Ladung bzw. Spannung, wird auf einen hochohmigen Verstärker ($1\text{M}\Omega$ Differenzverstärker oder Lock-In Verstärker) gegeben. Abbildung 9.3 zeigt schematisch den Aufbau des elektrischen Schaltkreises zum Nachweis der Kalorimeter-signale.

Beim Betrieb eines solchen Detektors gibt es 3 wichtige Zeitkonstanten:

1. t_p = Zeitdauer des "Strahlungs"-Pulses
2. t_r = Zeitdauer des Wärmeübertrags und der Wärmeleitung
3. t_e = Zeitkonstante der Nachweiselektronik

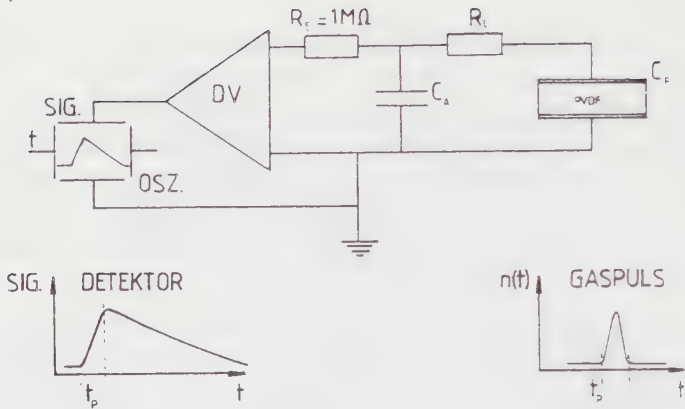


Abb.9.3: Elektrische Beschaltung des pyroelektrischen Kalorimeters.

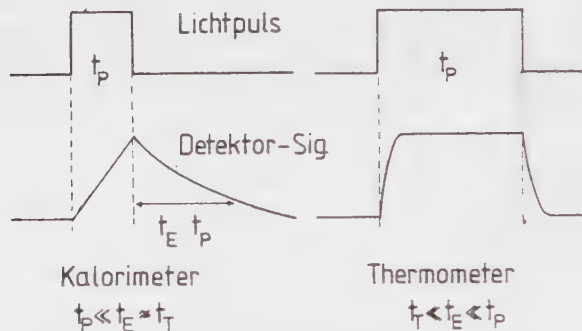


Abb.9.4: Zeitkonstanten beim Betrieb des PVDF-Detektors als Kalorimeter oder Thermometer

Die Zeitkonstante für die Wärmeleitung in der Aluminiumschicht ist vernachlässigbar klein ($\approx 1\mu s$ konnte gemessen werden). Eine typische Zeitdauer für einen Molekularstrahlpuls (FWHM) ist $t_p \approx 180-200 \mu s$. Die Zeitkonstante der Nachweiselektronik liegt im Millisekundenbereich, ebenso wie die Zeitkonstante für den Wärmeübergang vom Aluminium aufs PVDF und der Wärmeleitung in der PVDF-Folie. Damit gilt: $t_p \ll t_T \approx t_E$.

Der PVDF-Detektor wird also als Kalorimeter betrieben und nicht als Thermometer, was prinzipiell mit einer PVDF-Folie auch möglich wäre, jedoch eine andere Dimensionierung des Detektors oder der Nachweiselektronik erfordern würde. In Ab-

bildung 9.4 ist das Zeitverhalten von PVDF-Detektoren nochmals dargestellt.

Trifft ein Molekularstrahlpuls auf die Detektoroberfläche, so ist nach der Streuung des Gaspulses die am Detektor gemessene Spannung proportional zur Energie, die von den Gasmolekülen auf den Detektor übertragen bzw. dem Detektor entzogen wurde. Um die übertragene Energiemenge direkt bestimmen zu können, wird der PVDF-Detektor entsprechend geeicht. Die Eichung wird mit einem gepulsten HeNe-Laser (Choppfrequenz 15 Hz, Öffnungszeit 1.1ms) und einem Energiemeßkopf (Laser Precision RjP-735) durchgeführt. Der PVDF-Detektor befindet sich dabei, wie bei den Molekularstrahlungsmessungen in der Kollimatorkammer. Von der auf die Aluminiumoberfläche des Kalorimeters auftretenden HeNe-Laserstrahlung werden 8.5% absorbiert. (Hierbei wurde berücksichtigt, daß die Transmission des Eintrittsfensters 94% ist, und daß der Reflexionskoeffizient für Al 91.5% beträgt). Man mißt dann mit dem Kalorimeter ein Signal von 60 μ V für den gepulsten HeNe-Laserstrahl, der 0.88 μ J pro Puls enthält. Hieraus ergibt sich eine Empfindlichkeit von $60\mu\text{V}/(0.88\mu\text{J}\cdot 8.5/100) \approx 802 \text{ V/J}$ ($\text{Sig}[\text{J}]=\text{Sig}[\text{V}]/802$). Diese Eichung ist etwa mit einem Fehler von <10% behaftet.

Für die Interpretation der Meßergebnisse ist es wichtig zu wissen, ob neben dem pyroelektrischen Effekt auch noch der piezoelektrische Effekt auf Grund des Impulsübertrags der auftreffenden Teilchen einen zu berücksichtigenden Beitrag zum Signal leistet. Hierzu kann folgende Abschätzung gemacht werden. Nimmt man einen Gaspuls (Pulslänge $\approx 180 \mu\text{s}$ (FWHM)) von insgesamt $N = 10^{12} - 10^{13}$ Teilchen an ($\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4 = 9.4/1$), die mit einer mittleren Geschwindigkeit $\langle v \rangle = 520 \text{ m/s}$ auf den Detektor treffen und hier den zweifachen Impuls $\Delta p = 2\langle m \rangle \langle v \rangle$ übertragen, dann ergibt sich ein übertragener Gesamtimpuls $\Delta p = 2N\langle m \rangle \langle v \rangle$, mit $\langle m \rangle = 52.5 \text{ amu}$ als gewichteter mittlerer Masse. Für die Abschätzung des piezoelektrischen Anteils am Signal muß der Kraftstoß bestimmt werden, der durch den Impulsübertrag bewirkt wird, hierfür gilt:

$$\int F dt = \bar{F} \Delta t = \Delta p \quad (9.1)$$

Mit den oben angegebenen Größen erhält man dann:

$$\bar{F} = 2N\langle m \rangle \langle v \rangle / \Delta t = 2.5 \mu N \quad (9.2)$$

Der Hersteller der PVDF-Folie (Deutsche Solvay) gibt die piezoelektrische Aktivität der Folie mit $\alpha = 20 \times 10^{-12}$ As/N an. In einer eigenen Messung wurde für α für die verwendete Folie ein Wert von $\alpha = 23.7 \times 10^{-12}$ As/N ermittelt.

Daraus ergibt sich dann folgender Wert für den piezoelektrischen Signalanteil, wenn man noch für die gemessene Kapazität der verwendeten Folien einen Wert von 2.2 nF einsetzt (typisch: $\approx 1 \text{ nF/cm}^2$ Kapazität der Folie) und für $\alpha = 24 \times 10^{-12}$ As/N annimmt:

$$U_{\text{piezo}} = Q/C = \alpha F/C = 2.7 \times 10^{-9} \text{ V} \quad (9.3)$$

Da die gemessenen Spannungen für die Ar/Ni(CO)₄-Gaspulse aber im Bereich von 5 - 60 μV liegen, gilt größenordnungsmäßig:

$U_{\text{piezo}}/U_{\text{pyro}} = 10^{-9} \text{ V} / 10^{-6} \text{ V} \approx 10^{-3}$, d.h. die piezoelektrischen Signalanteile sind gut vernachlässigbar.

Ausserdem zeigt sich ein Einfluß der Detektortemperatur auf die Meßsignale. Da das Piezosignal Temperaturunabhängig ist (siehe Abb.9.2), folgt somit auch indirekt, daß das Meßsignal praktisch ein reines pyroelektrisches Signal ist.

Bei fast allen durchgeführten Atom- und Molekularstrahlungsmessungen mit dem Kalorimeter ergaben sich Spannungswerte für die Gaspulse die deutlich größer als einige μV waren. Nur bei den reinen Ar- und Kr-Atomstrahlen waren die Spannungswerte deutlich kleiner. D.h. bis in den beiden zuletzt genannten Fällen kann man einen piezoelektrischen Beitrag zum Signal vernachlässigen. Die pyroelektrischen Signale sind dann direkt ein Maß für die von den Teilchen abgegebenen oder aufgenommenen Energiemengen. Diese Atom- und Molekularstrahlungsmessungen mit dem Kalorimeter werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

9.2 Messungen mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülstrahlen in den Trägergasen He, Ar und Xe, sowie mit He/SO_2 -Molekülstrahlen

Ein Ergebnis der Streuexperimente mit einem $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahl war die Feststellung eines großen zeitlichen Unterschieds in den Ankunftszeiten der Gaspulse in der Referenzposition und in der gestreuten Position im Massenspektrometer. Die Zeitverzögerung der Pulse ist sowohl bei der Streuung an der Gold-, wie auch an der Aluminiumoberfläche zu beobachten. Ein späteres Ankommen der Gaspulse in der gestreuten Position kann bedeuten, daß die Teilchen beim Streuprozess kinetische Energie verlieren und deshalb langsamer werden. Ein Energieverlust für die Teilchen müßte dann zu einem Energiegewinn für die Oberfläche führen, es sei denn, es geht kinetische Energie in molekülinterne Freiheitsgrade. Um den erstgenannten Effekt eventuell messen zu können, wurde das Kalorimeter eingesetzt. Da das Kalorimeter jedoch nicht so "empfindlich" ist wie z.B. ein Massenspektrometer, wurde, um genügend Signal zu bekommen, das Kalorimeter in die Kollimatorkammer eingebaut. Alle Messungen wurden so durchgeführt, daß die Gaspulse unter einem Einfallswinkel von $\approx 45^\circ$ auf die Aluminiumoberfläche des Kalorimeters treffen, entsprechend dem Einfallswinkel bei den Streuexperimenten in der Streukammer. (Die Vakuumbedingungen in der Kollimatorkammer sind etwa um einen Faktor 10 schlechter als in der Streukammer.) Die Aluminiumoberfläche in der Streukammer und die Aluminiumoberfläche des Kalorimeters sind unbehandelt und von vergleichbarer Beschaffenheit. Damit sollten die Streuexperimente in der Streukammer mit denen am Kalorimeter vergleichbar sein.

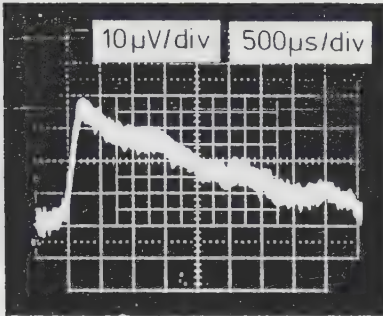
Die ersten Messungen des $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahls mit dem Kalorimeter ergaben ein sehr überraschendes Ergebnis. Man mißt ein Signal von $\approx +45 \mu\text{V}$, die Signalpolarität (+) bedeutet jedoch Abkühlung, d.h. Energieverlust für die (Kalorimeter-) Oberfläche. Durch die Kalorimetermessungen des gepulsten HeNe-Lasers, oder auch von KrF-Laserpulsen konnte den 2 Kalorimeter-Signalpolaritäten ± die Bedeutung "Erwärmung" (-) bzw. "Abkühlung" (+) zugeordnet werden.

Da sowohl der HeNe-Laser wie auch der KrF-Laser die Al-Oberfläche nur erwärmen können, und dies Signale mit negativer Po-

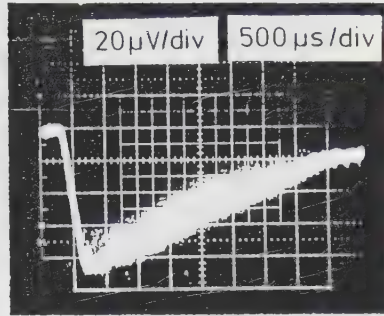
larität bewirkt, ist die Richtung für Erwärmung festgelegt und somit auch die für Abkühlung. Macht man noch folgendes Experiment, und bringt eine Strahlungsquelle wie z.B. eine Taschenlampe oder die Hand in die Nähe des (aus der Apparatur ausgebauten) Kalorimeters und erwärmt es damit, so wandert die Basislinie auf dem Oszilloskop nach unten aus und stabilisiert sich auf einen bestimmten Wert. Nimmt man die Lampe (Hand) wieder weg, was für den Detektor Abkühlung bedeutet, läuft die Basislinie auf ihren Ausgangswert zurück. D.h. auch durch dieses Experiment wird gezeigt, was die Signalpolarität "+" bzw. "-" bedeutet. (Die Festlegung von "+" für Abkühlung und "-" für Erwärmung ist in gewisser Weise willkürlich und hängt von der elektrischen Polung ab. Hier ergab sich eben "-" für Erwärmung. Ausschlaggebend für Erwärmung ist einzig die Polarität des HeNe-Laser-Signals.) In Abbildung 9.5a,b (auf den beiden folgenden Seiten) sind einige Ergebnisse der Kalorimetermessungen dargestellt, die Effekte "Abkühlung" und "Erwärmung" zu zeigen.

In Abbildung 9.5a sind Beispiele von Messungen mit Molekularstrahlen wiedergegeben. Die Molekularstrahlen wurden praktisch alle mit vergleichbaren Expansionsbedingungen erzeugt (die Düsenspannung war immer 200 V). Die beiden unteren Fotos zeigen die Kalorimetersignale eines He/SO₂-Strahls. Dabei kann man je nach Mischungsverhältnis Erwärmung (links) oder Abkühlung (rechts) beobachten.

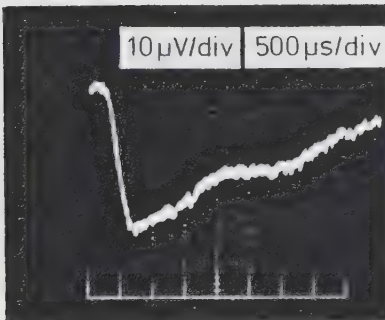
Abbildung 9.5b zeigt die Reaktion des Kalorimeters wenn gepulste Laserstrahlung auf dessen Oberfläche trifft. Man mißt in diesem Fall immer eine Erwärmung. Im Foto rechts oben ist hier in der oberen Kurve das Kalorimetersignal des gepulsten HeNe-Lasers dargestellt und darunter die zeitliche Form der HeNe-Laserstrahlung wie sie tatsächlich auf die Kalorimeter-Oberfläche trifft. Dies ist ein Rechteckpuls, gemessen mit einer Photodiode. Das Kalorimeter zeigt dagegen im linearen Anstieg die pro Zeiteinheit in der Oberfläche absorbierte Energie an. Man erkennt hier gut die Funktionsweise des PVDF-Detektors als Kalorimeter.



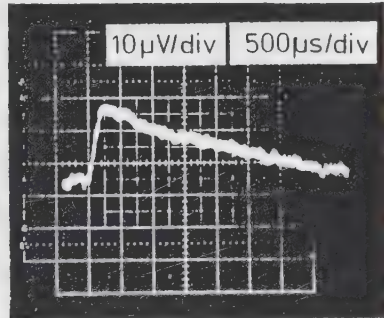
Ar/Ni(CO)₄ (9/1)
 $p_{000} = 51 \text{ torr cm}$
 Diese Signalpolarität
 bedeutet Energieverlust
 für den PVDF-Detektor,
 d.h. ABKÜHLUNG



He/Ni(CO)₄ (9/1)
 $p_{000} = 59 \text{ torr cm}$
 Signale mit dieser
 Polarität bedeuten
 ERWÄRMUNG

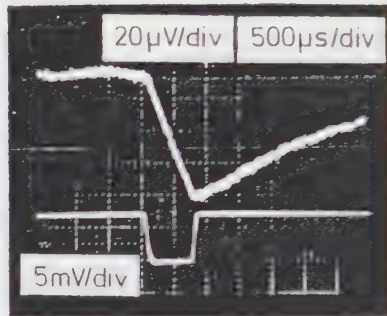
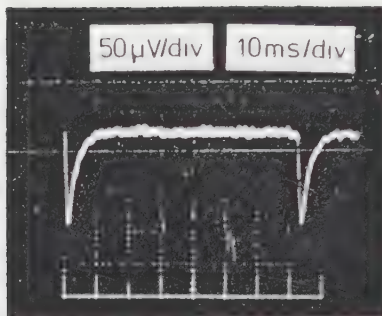


He/SO₂ (4.5/1)
 $p_{000} = 57 \text{ torr cm}$
 ERWÄRMUNG

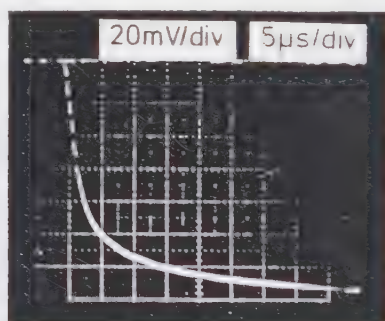
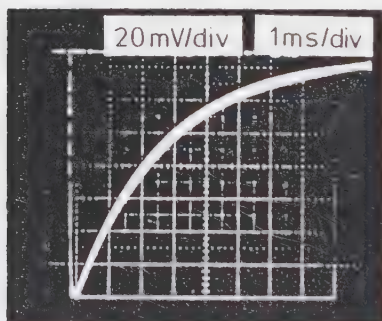


He/SO₂ (1/1.4)
 $p_{000} = 55 \text{ torr cm}$
 ABKÜHLUNG

Abb.9.5a: Typische Signale, wie sie mit dem Kalorimeter
 gemessen werden, wenn an der Kalorimeterober-
 fläche ein Gaspuls gestreut wird.
 (mittlere Oberflächentemp. $\approx 300 \text{ K}$; $\theta_i \approx \theta_z \approx 45^\circ$)



Ein gepulster HeNe-Laserstrahl trifft auf die Kalorimeteroberfläche. Ein kleiner Teil der Energie wird absorbiert und führt zur **ERWÄRMUNG** der Folie. Wird die Energie des HeNe-Lasers noch mit einem anderen, unabhängigen Gerät gemessen läßt sich das Kalorimeter eichen. Unten rechts, das HeNe-Laser Signal gemessen mit einer Photodiode.



Ein Laserpuls von einem KrF-Laser (Energie $\approx 5 \text{ mJ/cm}^2$, Pulslänge 15 ns) trifft auf die Kalorimeteroberfläche. Ein Teil der Energie wird absorbiert und führt zu der **ERWÄRMUNG** der Folie. Das Foto rechts zeigt den Anstieg der Kurve bei höherer Zeitauflösung, und man sieht, daß die mit dem verwendeten Detektor erreichbare Zeitauf-
lösung $\approx 10 \mu\text{s}$ beträgt.

Abb.9.5b: Typische Signale, wie sie mit dem Kalorimeter gemessen werden, wenn man gepulste Laserstrahlen an der Kalorimeteroberfläche streut. Die mittlere Oberflächentemperatur war $T_s = 305 \text{ K}$.

Über die Kalorimetermessungen der gepulsten Laserstrahlung können den Signalen der Gaspulse die Wirkung "Abkühlung" oder "Erwärmung" zugeordnet werden. Wie man dabei in Abbildung 9.5a sieht, bewirkt ein $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gaspuls eine Abkühlung. Dies beobachtet man auch bei einem $\text{Xe}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Puls. Hingegen zeigt ein $\text{He}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gaspuls immer Erwärmung. In der folgenden Abbildung sind die Kalorimetersignale für die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülstrahlen in den Trägergasen He, Ar und Xe als Funktion vom Reservoirdruck (Stagnationsdruck) aufgetragen. Zum Vergleich sind die Kalorimetersignale der reinen He- und Xe-Atomstrahlen mit dargestellt. Die Düsenöffnungsspannung war hierbei immer 200V.

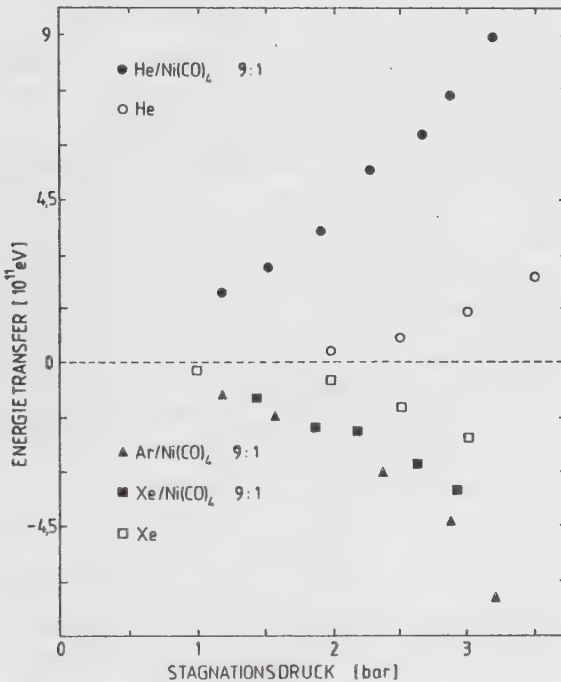


Abb.9.6: Abhängigkeit des Kalorimetersignals vom Stagnationsdruck.

Auch unter veränderten Expansionsbedingungen bleibt die Wirkung Abkühlung oder Erwärmung bei den unterschiedlichen Trägergasen erhalten. Eine Änderung der Expansionsbedingungen,

wie hier z.B. die Änderung des Stagnationsdrucks, sollte sich auf die Strahlparameter, wie die Temperaturen auswirken. Bei den verwendeten Expansionsbedingungen zur Erzeugung der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Strahlen ließ sich im Gegensatz zu einem SO_2 -Strahl kein Wechsel im Verhalten beobachten. Denn mit einem He/SO_2 -Strahl konnte unter entsprechenden Expansionsbedingungen Erwärmung und Abkühlung gemessen werden.

Es scheint als ob bei den mit Xe und Ar geseedeten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülen, bei den verwendeten Mischungsverhältnissen, die Abkühlung der inneren Freiheitsgrade von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ so wirksam ist, daß beim Stoß mit der Oberfläche dieser Energie entzogen wird, die dann zur Aufheizung der inneren Freiheitsgrade der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle verwendet wird. Aus Zeitgründen konnte nicht mehr untersucht werden, wie sich der Energieübertrag aufs Kalorimeter ändert, wenn bei verändertem Edelgas- $\text{Ni}(\text{CO})_4$ Mischungsverhältnis der Stagnationsdruck variiert wird. Es hat sich gezeigt, daß auch die Düsenspannung einen Einfluß auf die Strahleigenschaften hat. Deshalb wäre eine Untersuchung der Strahleigenschaften in Abhängigkeit von der Düsenspannung mit dem Kalorimeter interessant. Eine systematische Untersuchung dieser Abhängigkeit war jedoch aus Zeitgründen nicht mehr möglich, es konnte aber noch festgestellt werden, daß bei vergleichbaren Stagnationsdrücken und bei einem Mischungsverhältnis von Seedgas zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ von 9/1, für alle verwendeten Seedgase, He, Ar und Xe, bei einer Düsenspannung im Bereich von 175 bis 250 V keine Änderung in der Wirkung auftrat. Eine höhere Spannung bewirkt bei $\text{He}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ mehr Erwärmung und bei Ar/- und Xe/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ eine stärkere Abkühlung. Bei einem He/SO_2 -Strahl konnte jedoch in Abhängigkeit der Düsenspannung Erwärmung und Abkühlung beobachtet werden.

Nach diesem kurzen Überblick über die Kalorimetermessungen mit den $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülstrahlen in den Trägergasen He, Ar und Xe, folgen noch einige experimentelle Ergebnisse mit He/SO_2 - sowie mit reinen Edelgasatom-Strahlen. Danach werden dann in Abschnitt 9.4 alle Kalorimeter-Meßergebnisse verglichen und diskutiert.

Wie in Abbildung 9.7 zu sehen ist, mißt man bei einem Gaspuls mit einer gegenüber SO_2 höheren He-Konzentration in Abhängigkeit vom Reservoirdruck stets eine Erwärmung. Die Druckabhängigkeit ist wie bei den $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gaspulsen $-p_0^\infty$, $\alpha \approx 2$. Die FIG-

Signale sind ebenfalls dargestellt, hier zeigt sich eine lineare Stagnationsdruckabhängigkeit.

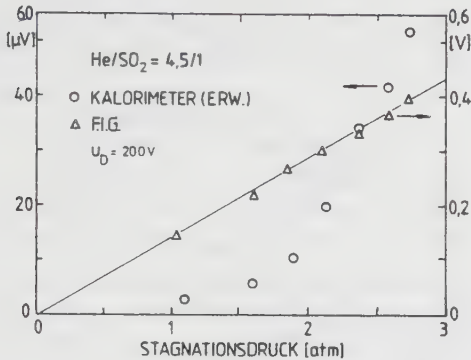


Abb.9.7: Kalorimeter- und FIG-Signale in Abhängigkeit vom Stagnationsdruck für einen He/SO₂-Strahl.

In einer Meßreihe wurde unter sonst konstanten Bedingungen zur Strahlerzeugung das Mischungsverhältnis He zu SO₂ verändert. Dabei zeigte sich, daß im Fall einer gegenüber He höheren SO₂-Konzentration die Strahleigenschaften so verändert werden können, daß die Kalorimeteroberfläche auch erwärmt und abgekühlt werden kann; ist die He-Konzentration höher, beobachtet man Erwärmung. Dies ist in Abbildung 9.8 dargestellt.

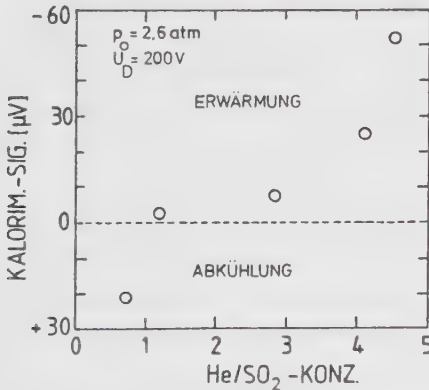


Abb.9.8: Abhängigkeit des Kalorimetersignals von der He/SO₂-Konzentration.

Verändert man unter sonst konstant gehaltenen Expansionsbedingungen zur Erzeugung des He/SO₂-Strahls die Düsenspannung, werden die Strahleigenschaften so verändert, daß man sowohl Erwärmung wie auch Abkühlung der Kalorimeteroberfläche beobachten kann. Daraus ergibt sich die in Abbildung 9.9 dargestellte Abhängigkeit des Kalorimetersignals von der Düsenspannung.

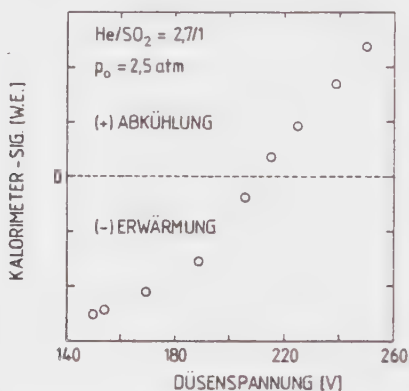


Abb.9.9: Kalorimetersignal in Abhängigkeit von der Düsenspannung für einen He/SO₂-Strahl.

Durch die oben beschriebenen Experimente zeigt sich, daß das Kalorimeter sehr empfindlich auf veränderte Strahlbedingungen reagiert, die die inneren Freiheitsgrade der Moleküle betreffen. Die minimale Änderung der Düsenspannung im Bereich um 220 Volt bewirkt eine Veränderung im Wechselwirkungsprozeß des Gaspulses mit der Kalorimeteroberfläche zwischen Erwärmung und Abkühlung. Hingegen ist z.B. mit dem Massenspektrometer keine Änderung im Streuverhalten zu beobachten, bei der selben minimalen Veränderung der Düsenspannung.

9.3 Messungen mit Edelgasatomstrahlen

Bei den in Abschnitt 9.2 beschriebenen Streuexperimenten mit Molekülstrahlen aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in den Trägergasen He, Ar und Xe, sowie mit einem He/ SO_2 -Molekülstrahl, konnten unter vergleichbaren Expansionsbedingungen Abkühlungs- und Erwärmungseffekte der Kalorimeteroberfläche gemessen werden. In einem weiteren Experiment wurde deshalb untersucht, was für einen Einfluß die einzelnen Komponenten des Gaspulses, d.h. die Moleküle ($\text{Ni}(\text{CO})_4$ oder SO_2) und die Edelgase, auf den Effekt der Erwärmung oder Abkühlung haben.

Mit den Edelgasen He, Ar und Xe wurden deshalb ebenfalls Streuexperimente an der Kalorimeteroberfläche durchgeführt. Die Edelgase Ne und Kr wurden der Vollständigkeit halber mit in die Meßreihe aufgenommen. Mit allen 5 genannten Edelgasen wurden gepulste Atomstrahlen unter möglichst identischen Expansionsbedingungen erzeugt und die Gaspulse an der Kalorimeteroberfläche gestreut. Die Kalorimeteroberfläche hatte immer eine Temperatur von etwa 300 K. Die Oberflächennormale stand in einem Winkel von ungefähr 45° zum einlaufenden Atomstrahl. In Tabelle 9.1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Es zeigt sich ein qualitativ überraschendes Ergebnis. Für die Edelgasstrahlen He, Ne und Ar beobachtet man Erwärmung der Kalorimeteroberfläche. Die beiden schwereren Edelgasen Kr und vor allem Xe kühlen die Oberfläche jedoch stark ab.

Die Kalorimetersignale (Kalorim.) wurden über den Eichfaktor (802 V/J) in Energiewerte umgerechnet (K.S., Zeile 1 in Tabelle 9.1, "Abkühlung" ist hier mit einem Minus gekennzeichnet). Mit dem FIG wurden ebenfalls alle Edelgasatomstrahlen gemessen. Somit konnte die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ und die Teilchendichten im Strahl entsprechend Abschnitt 4.3 bestimmt werden, mittels dem FIG-Signal FIG_{max} im Pulsmaximum.

Da die FIG-Eichkurve (Abb.4.5) mit Argon ermittelt wurde, müssen zur Bestimmung der Teilchendichte für He, Ne, Kr und Xe Korrekturfaktoren (Korr.f. Ion.) berücksichtigt werden, die die unterschiedlichen Ionisationswahrscheinlichkeiten /65/ der Edelgase untereinander ausgleichen.

Aus der Teilchendichte, der zeitlichen Halbwertsbreite der Gaspulse (FWHM), der mittleren Geschwindigkeit und der Kalori-

meterfläche, kann die gesamte Teilchenzahl N die auf das Kalorimeter trifft, ermittelt werden.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
K.S. (10^{11} eV)	2.1	1.2	≈ 0.16	≈ -0.08	-1.5
n (10^{12} cm $^{-3}$)	3.4	2.9	0.7	0.4	0.7
FWHM (μ s)	210	214	≈ 220	≈ 220	250
$\langle v \rangle_{\text{mes}}$ (m/s)	1650	715	550	350	315
($\langle v \rangle_{\text{theo}}$ (m/s) ^a	1765	787	557	388	307)
N (10^{13}) ^b	4.6	1.7	0.3	0.12	0.22
E/A (meV) ^c	4.5	7	5	-6	-68
E _K ^d (meV) ^d	56	53	63	52	67
Kalorim. (μ V)	27 $\pm$ 3	15 $\pm$ 2	≈ 2	≈ -1	-19 $\pm$ 4
FIG _{max} (V)	0.072	0.092	0.138	0.106	0.24
Korr.f. Ion.	8.5	5.4	1	0.69	0.48
FIG _{Korrigiert}	0.6	0.5	0.13	0.07	0.12
p _{odo} (Torr·cm)	78	78	80	78	78

Tab.9.1: Zusammenstellung der Kalorimeter- und FIG-Daten der Edelgas-Atomstrahlen.

^a $\langle v \rangle_{\text{theo}} = (2C_p(T_o - T_s)/m)^{1/2}$, nach Gl.(2.21) mit $T_s=0$

^b $N = n \langle v \rangle_{\text{mes}} F_{\text{FWHM}} A_{\text{Det}}$, $A_{\text{Det}} \cdot \cos 45^\circ = 0.39 \text{ cm}^2$

^c $E/A = K.S./N$

^d $E_K = 1/2 m \langle v \rangle_{\text{mes}}^2$, $E_K = 1/2 m \langle v \rangle_{\text{theo}}^2 = 5/2 k_B T_o = 64.5 \text{ meV}$

Alle oben beschriebenen Meßergebnisse die mit dem Kalorimeter ermittelt wurden, konnten in weiteren Experimenten reproduziert und bestätigt werden. Vor allem die Messung mit dem

Xe-Atomstrahl wurde mehrmals wiederholt. Dabei wurden verschiedene PVDF-Detektoren verwendet und stets mit dem gehoppten HeNe-Laserstrahl überprüft, ob die Signalpolaritäten für Erwärmung und Abkühlung stimmen. In jeder Wiederholungsmessung mit dem Xe-Atomstrahl ließ sich bei den verwendeten Expansionsbedingungen stets nur ein Abkühlungseffekt nachweisen. Auch bei Veränderung der Düsenspannung, oder bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Kalorimetersignals des gepulsten Xe-Strahls vom Stagnationsdruck (im Bereich von 1.5-3bar) konnten nur Signale gemessen werden die Abkühlung zeigen. Die Energiewerte E/A geben den Energieübertrag pro Edelgasatom an. Hierbei fällt auf, daß die Kalorimeteroberfläche bei der Streuung des Xe-Atomstrahls viel Energie verliert, und zwar $\approx 68 \text{ meV}$ pro Xe-Atom. Mit Ausnahme von Kr übertragen alle anderen Edelgase einen vergleichsweise kleinen Energiebetrag auf die Oberfläche, $\approx 4-7 \text{ meV}$; pro Kr-Atom verliert die Kalorimeteroberfläche $\approx 6 \text{ meV}$.

Es ist bekannt /131/, daß die Edelgase stark unterschiedliches Wechselwirkungsverhalten mit Oberflächen zeigen. He-Atome haben eine "schwache" Wechselwirkung, was sich durch einen kleinen Akkommodationskoeffizienten und durch eine kleine Trapping-Wahrscheinlichkeit ausdrückt. Hingegen weist Xe im allgemeinen eine "starke Wechselwirkung auf. So ist z.B. der Akkommodationskoeffizient auf Wolfram für He 0.01 und für Xe 0.375; die Trapping-Wahrscheinlichkeit auf Wolfram ist für He 0.0019 und für Xe ≈ 1 . Schon hieran erkennt man die Unterschiede der einzelnen Edelgase bei der Wechselwirkung mit einer Oberfläche. Auch die Kalorimetermessungen zeigen die großen Unterschiede für die beiden "Extrem"-Fälle He und Xe.

9.4 Interpretation und Diskussion

Zusammenfassend ergibt sich aus den Kalorimetermessungen folgendes Ergebnis: Reine He-Gaspulse sowie Gaspulse aus He/Ni(CO)_4 zeigen unter den verwendeten Expansionsbedingungen und Mischungsverhältnissen stets Erwärmung, ebenso wie He/SO_2 -Gaspulse bei höheren He- als SO_2 -Anteilen im Gasgemisch. Ein reiner Ar-Puls zeigt schwache Erwärmung aber ein Ar/Ni(CO)_4 -Gaspuls hingegen führt zu einer starken Abkühlung und macht deutlich, daß die Abkühlung durch die Ni(CO)_4 -Mole-

küle bewirkt wird. Diese Schlußfolgerung ergibt sich auch aus einem Vergleich der Signale eines reinen Xe- mit einem Xe/Ni(CO)₄-Gaspuls. Bei reinem Xe mißt man bei $p_0 = 2.3$ bar ein Signal von $\approx +15 \mu\text{V}$ und bei Xe/Ni(CO)₄ (Mischungsverhältnis 9/1) bei $p_0 \approx 2.3$ bar ein Signal von $\approx +30 \mu\text{V}$; die Signalpolarität "+" bedeutet Abkühlung und die Ni(CO)₄-Moleküle tragen hierzu wesentlich bei. Die Diskussion wird sich auf diese Ergebnisse beschränken, wobei jedoch noch einmal erwähnt werden sollte, daß sich die Meßergebnisse mit Ne und Kr gut in die Reihe der anderen Edelgase einfügen. Für Ne ergab sich eindeutig Erwärmung. Für Kr konnte zwar nur ein sehr schwaches Signal gemessen werden, was jedoch trendmäßig gut zwischen Ar und Xe lag und leichte Abkühlung zeigte.

Die Meßresultate, daß "überthermische" Teilchenstrahlen beim Streuprozess an einer Oberfläche soviel Energie abführen, daß die Oberfläche abgekühlt wird, sind zunächst überraschend, können jedoch im Fall der Ar/Ni(CO)₄- und Xe/Ni(CO)₄-Gaspulse erklärt werden, wenn man die inneren Freiheitsgrade der Ni(CO)₄-Moleküle berücksichtigt. Schwer zu erklären ist die Abkühlung, die ein reiner Xe-Gaspuls bei der Streuung an der Kalorimeteroberfläche bewirkt.

Durch die Messungen mit zwei unterschiedlichen Molekülen, SO₂ und Ni(CO)₄, ist sichergestellt, daß die beobachteten Effekte (Erwärmung und Abkühlung) bei der Wechselwirkung dieser Moleküle mit der Oberfläche nicht zufällig vom verwendeten System Molekül-Oberfläche abhängen, sondern sich durch die energetischen Bedingungen der Oberfläche und im Molekülstrahl ergeben. Dies zeigt sich auch durch die Änderung der Wirkung bei Änderung der Expansionsbedingungen, wie im Fall He/SO₂.

Zur Erklärung der starken Abkühlung bei der Streuung eines reinen Xe-Atomstrahls könnten folgende Argumente herangezogen werden. Die einfachste Erklärung, die Xe-Atome sind nach der Streuung schneller, ist unwahrscheinlich. Zwar konnte die Geschwindigkeit der Xe-Atome nach der Streuung am Kalorimeter nicht direkt gemessen werden, aber bei allen anderen Streuexperimenten in der Streukammer zeigte sich, daß die Geschwindigkeiten der Teilchen nach der Streuung an den verwendeten Oberflächen immer langsamer waren als vor der Streuung. Die mit dem Kalorimeter gemessene Energieabgabe der Oberfläche von

$\approx 1.5 \times 10^{11}$ eV an den reinen Xe-Puls mit ungefähr 2.2×10^{12} Atomen, würde bedeuten, daß die Xe-Atome im Mittel nach der Streuung eine Geschwindigkeit von ca. 320 m/s hätten, wenn man annimmt, die Energie wird in kinetische Energie umgesetzt und daß die Adsorptionswärme gleich der Desorptionswärme ist. D.h. alle Xe-Atome wären nach der Streuung schneller als vorher.

Den Abkühlungseffekt im Xe-Streuexperiment könnte man aber auch mit der Annahme erklären, im einlaufenden Xe-Strahl befinden sich Xe-Dimere und auch noch höhere Polymere. Es ist bekannt, daß die schwereren Edelgase, vor allem Xe zur Clusterbildung neigen. (Nach einer von Knuth /132/ angegebenen Beziehung ergibt sich für die Dimere im Xe-Atomstrahl unter den verwendeten Expansionsbedingungen ein etwa 12-15%iger Dimerenanteil).

Diese Dimere (und Polymere) die eine mit einem Xe-Atom vergleichbare Adsorptionswärme haben müßten, brechen beim Stoß mit der Oberfläche auseinander was zusätzlich Energie erfordert, dann müssen dadurch mehr Xe-Atome desorbiert werden, als adsorbiert wurden. Der Oberfläche wird dabei Energie entzogen.

Für weitere, exakte quantitative Betrachtungen müßten aber diesbezüglich noch genauere Messungen zur Geschwindigkeits- und Teilchendichtebestimmung durchgeführt werden, neben Experimenten, die auch sichere Aussagen über die Clusterzusammensetzung ermöglichen, denn abschließend ist noch folgender Punkt anzumerken: Alle durchgeführten qualitativen Abschätzungen, auch in den anderen Kapiteln, sind relativ ungenau (der Fehler dürfte etwa 20-30% betragen), da sie größtenteils auf den Geschwindigkeits- und Teilchendichte-Messungen mit dem FIG beruhen, und dieses, wie auch die Meßanordnung nicht für die Bestimmung hochgenauer Werte ausgelegt war.

Die quantitativen Abschätzungen sollten als "Richtwerte" angesehen werden, die größenordnungsmäßig sicher stimmen, und die Trends richtig wiedergeben.

10. Ausblick

Zwangsläufig bleiben nach den ersten Messungen bei einem neuen Experiment viele Fragen offen, vor allem auch wenn es sich um erste Experimente handelt, wie im Fall der Streuexperimente mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und SO_2 . Trotzdem konnten mit der neu aufgebauten Apparatur und den durchgeführten Experimenten viele interessante Aspekte aufgezeigt werden, die Anlaß geben, weitere, detailliertere Experimente auszuführen.

Besonders interessant erscheinen weitere Streuexperimente mit elektronisch angeregten SO_2 -Molekülen. In einer neuen UHV-Apparatur mit einer Oberflächenanalytik sollen mit SO_2 Streuexperimente an definierten Oberflächen durchgeführt werden. Damit kann man dann z.B. klären welchen Einfluß dielektrische bzw. metallische Oberflächen auf den Quenchprozeß von elektronischen Zuständen haben. Auch ist in diesem Zusammenhang an eine zustandsselektive Anregung und einen zustandsselektiven Nachweis der SO_2 -Moleküle vor und nach der Streuung gedacht.

Die Brauchbarkeit der Apparatur für Streuexperimente an undefinierten Oberflächen, sowie für weitere photochemische Messungen von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und andere für LCVD-Prozesse wichtige Moleküle unter Molekularstrahlbedingungen wird in Zukunft genutzt werden. Eine systematische Fortführung der Strahlabscheideexperimente kann Beiträge liefern zu anwendungsorientierten Fragestellungen im Zusammenhang mit laserinduzierten Gasphasenabscheidungen. Die Variation und getrennte Untersuchung vieler Parameter kann unter Strahlbedingungen, im Gegensatz zu Zellenexperimenten, ausgeführt werden.

Besonders vielversprechend sind weitere gezielte Streuexperimente am Kalorimeter. Eine Steigerung der Empfindlichkeit, was zwischenzeitlich auch schon gelungen ist, ermöglicht die Messungen von noch kleineren Energiemengen bei Oberflächenprozessen. Kann hier auch noch eine Verbesserung der Zeitauflösung erreicht werden, was prinzipiell möglich ist, so könnten mit dem Kalorimeter auch noch dynamische Messungen gemacht werden. Weiterhin wären Experimente bei unterschiedlichen Kalorimetertemperaturen oder Streuexperimente mit vorhergehender Laseranregung der Moleküle im Strahl interessant.

Literaturverzeichnis

- /1/ E.Beyer, P.Loosen und G.Herziger, Laser u. Optoelektronik 3, 274 (1985)
- /2 M.Hanabusa, Technische Rundschau 40,46 (1985)
- /3/ Y.R.Froidevaux, R.P.Salathe und H.H.Gilgen, App.Phys.A 37,121 (1985)
- /4/ Laser Magazin 1,60 (1986)
- /5/ G.M.Goucher, C.A.Parsons und C.B.Harris, J.Phys.Chem. 88,4200 (1984)
- /6/ Ph.Avouris und B.N.J.Persson, J.Phys.Chem. 88(5),839 (1984)
- /7/ J.P.Toennies, App.Phys. 3,91 (1973)
- /8/ J.P.Toennies in:"Dynamics of Gas Surface Interaction", Springer Series in Chemical Physics (1982), S.208
- /9/ G.Ertl, Surface Science 89,525 (1979)
- /10/ J.A.Barker und D.J.Auerbach, Sur.Sci.Reports 4,1 (1985)
- /11/ A.Mödl, T.Gritsch, F.Budde, T.J.Chuang und G.Ertl, Phys.Rev.Lett. 53(3),384 (1986)
- /12/ D.Bäuerle, Laser und Optoelektronik 1,29 (1985)
- /13/ K.Ploog, Umschau 13,413 (1984)
- /14/ H.P.Bonzel, Phys.Bl. 32(9),392 (1976)
- /15/ H.Schröder, K.L.Kompa, D.Masci und I.Ganinoni, App.Phys.A 38,227 (1985)
- /16/ C.J.Chen und R.M.Osgood, App.Phys.A 31,171 (1982)
- /17/ Material Research Society, Symposia Proceedings, Vol 29, "Laser-Controlled Chemical Processing of Surfaces", (1984) Eds. A.W.Johnson, D.Ehrlich und H.R.Schlossberg, North H.
- /18/ D.Bäuerle, "Chemical Processing with Lasers", Springer Series in Materials Science 1, (1986)
- /19/ W.Richter in:"Festkörper Probleme XXVI", Vieweg (1986) Physics of Metal Organic Chemical Vapour Deposition,S.335
- /20/ F.O.Goodman und H.Y.Wachman, "Dynamics of Gas-Surface Scattering", Acedemic Press New York, (1976)
- /21/ G.Wedler,"Adsorption", Chemische Taschenbücher Bd.9, Verlag Chemie (1970)

- /22/ F.C.Tompkins, "Chemisorption of Gases on Metals",
Academic Press New York (1978)
- /23/ P.J.Kislink, J.Phys.Chem.Solids 3,95 (1957)
- /24/ F.Frenkel, Thesis, Universität München (1983)
- /25/ J.A.Arthur und T.R.Brown, J.Vac.Sci.Technol.12,200 (1975)
- /26/ D.J.Auerbach, C.Becker, J.P.Cowin und L.Wharton,
App.Phys. 14,141 (1975)
- /27/ K.C.Janada, J.E.Hurst, C.A.Becker, J.P.Cowin, L.Wharton
und D.J.Auerbach, Surface Science 93,270 (1980)
- /28/ D.S.King und R.R.Cavanagh in: "Chemistry and Structure at
Interfaces", Eds. R.B.Hall und A.B.Ellis, VCH Publ. (1986)
- /29/ J.Segner, H.Robota, W.Vielhaber, G.Ertl, F.Frenkel,
J.Häger, W.Krieger und H.Walther, Sur.Sci. 131,273 (1983)
- /30/ M.Asscher, W.L.Guthrie, T.H.Lin und G.A.Somorjai,
J.Chem.Phys. 78(1), 6992 (1983)
- /31/ H.Vach, J.Häger und H.Walther, Chem.Phys.Lett.
133(4),279 (1987)
- /32/ D.Menzel und R.Gomer, J.Chem.Phys. 41,3311 (1964)
- /33/ J.Küppers, Phs.Bl. 36,212 (1980)
- /34/ I.Last und T.F.George, Langmuir 1,33 (1985)
- /34/ L.E.Brus, J.Chem.Phys. 74(1),737 (1981)
- /35/ B.N.J.Persson und M.Perssson, Solid Stat.Com.36,175 (198)
- /36/ K.H.Drexhage, H.Kuhn und F.P.Schäfer,
Ber.Bunsenges.Physik.Chem. 72,329 (1968)
- /37/ H.Kuhn, J.Chem. Phys. 53,101 (1970)
- /38/ H.Kuhn, D.Möbius und H.Bässler, in: "Techniques of
Chemistry", Vol.1 Physical methods of Chemistry, Part 2B
Eds.A.Weissberger and B.W.Rositter, Wiley Int., (1972)
- /39/ R.Rosetti und L.E.Brus, J.Chem.Phys. 73,572 (1980)
- /40/ H.Walther, Phys.Bl. 43(2),33 (1987)
- /41/ B.N.J.Persson und M.Perssson, Sur.Sci. 97,609 (1980)
- /42/ H.Kurcewska und H.Bässler, J.Luminesc. 15,261 (1977)
- /43/ A.Campion, A.R.Gallo, C.B.Harris, H.J.Robota und
P.M.Whitmore, Chem.Phys.Lett. 73,447 (1980)
- /44/ B.N.J.Persson, J.Phys.C: Solid State Phys. 11,4251 (1978)
- /45/ N.W.Ashcroft und N.D.Mermin, "Solid State Physics"
Holt, Rinehart und Winston Verlag, (1978)
- /46/ Ph.Avouris, D.Schmeisser und J.E.Demuth
J.Chem.Phys. 79,488 (1983)

- /47/ R.R.Chance, A.Prock und R.Silbey, "Molecular Fluorescence and Energy Transfer near Interfaces",
in: 'Adv. Chem. Phys. 37,1 (1978)
- /48/ A.Sommerfeld, Ann.Phys.Leipz. 28,665 (1909)
- /49/ A.Sommerfeld, Partielle Differentialgl. der Physik;
Vorlesungen ü.Theor.Phys. Bd.VI,Verl.Harri Deutsch (1978)
- /50/ M.R.Philpott, J.Chem.Phys. 62(5),1812 (1974)
- /51/ H.Morawitz und M.R.Philpott, Phys.Rev.B 10(12),4863 (1974)
- /52/ J.E.Ingelsfield und B.W.Holland, in:"The Chemical Physics
of Solid Surfaces and heterogeneous Catalysis",
Eds. D.A.King und D.P.Woodruff, Elsevier (1981), Vol.1
- /53/ J.E.Demuth und Ph.Avoiris, Phys.Rev.Lett. 47(1),61 (1981)
- /54/ W.H.Weber und C.F.Eagen, Optics Letters 4(8),236 (1979)
- /55/ L.E.Brus, J.Chem.Phys. 73(2),940 (1980)
- /56/ C.F.Eagen, W.H.Weber, S.L.McCarthy und R.W.Terhune,
Chem.Phys.Lett. 75(2),274 (1980)
- /57/ O.Madelung, "Festkörpertheorie II, Wechselwirkungen"
Springer Verlag Heidelberg (1972)
- /58/ B.N.J.Persson und N.J.Lang, Phys.Rev.B 26(10),5409 (1982)
- /59/ B.N.J.Persson und S.Anderson, Phys.Rev.B 29(8),4382 (1984)
- /60/ A.Wokaun, private Mitteilung
- /61/ W.Lukosz und R.E.Kunz, Jor.Opt.Soc.Am. 67(12),1607 (1977)
- /62/ H.Zacharias, M.M.T.Loy und P.A.Roland, Phys. Rev. Lett.
49(24),1790 (1982)
- /63/ J.Mieswich, H.Zacharias und M.M.T.Loy, Phys. Rev. Lett.
55(18),1919 (1985)
- /64/ J.Mieswich, P.A.Roland und M.M.T.Loy, Sur.Sci.171,483(1985)
- /65/ M.Wutz, H.Adam und W.Walcher, "Theorie und Praxis der
Vakuumtechnik", Vieweg (1982), S.70
- /66/ W.Demtröder und H.J.Foth, Phys.Bl. 43(1),7 (1987)
- /67/ G.Luijks, S.Stolte und J.Reuss, Chem.Phys. 62,217 (1981)
- /68/ Konferenzberichte der Reihe: Rarefied Gas Dynamics
- /69/ J.B.Anderson, in:"Molecular Beams and Low Density Gas
Dynamics", Ed. P.P. Wegener Bd.IV (1974)
- /70/ J.B.Anderson, M.Faubel, D.Haeusler, G.Kraft, H.W.Luelf
und J.G.Skofronick, Rev.Sci.Instrum. 56(11),2038 (1985)
- /71/ K.Saenger, J.Chem.Phys. 75(5),2457 (1981)
- /72/ K.Saenger und J.B.Fenn, J.Chem.Phys. 79(12),6043 (1983)
- /73/ G.G.M.Quah, Chem.Phys.Lett. 63(1),141 (1979)

- /74/ E.L.Knuth, in "Engine Emission", Eds. Springer/Patterson Plenum Press New York (1973)
- /75/ H.G.Bennewitz und G.Beuss, Chem.Phys. 28,175 (1978)
- /76/ A.Kantrowitz und J.Grey, Rev.Sci.Instrum. 22(5),328 (1951)
- /77/ M.I.Lester, L.M.Casson, G.B.Spector, G.W.Flynn und R.B.Bernstein, J.Chem.Phys. 80(4),1490 (1984)
- /78/ H.Askenas und F.S.Sherman, in: "Rarefid Gas Dynamics" Bd.4 (1966), S.84
- /79/ J.B.Anderson und J.B.Fenn, Phys. of Fluids 8(5),780 (1965)
- /80/ H.Schröder, D.Masci und K.L.Kompa, Proc.1984 MRS Fall Meeting Vol. EA-1, S.62
- /81/ H.Schröder, S.Metev und B.Rager, in: "European Materials Research Society", Laser and Diagnostics II (1986), S.71
- /82/ J.B.Cross und J.V.Valentini, Rev.Sci.Instrum. (1982)
- /83/ W.Pong, J.App.Phys. 40(4),1733 (1968)
- /84/ Berichte und Mitteilungen der Max-Planck-Gesellschaft Nr. (1986); Fritz-Haber-Inst. d. Max-Planck-Ges. Berlin,S.116
- /85/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nickel, Teil B, Lf. 3(57), Verlag Chemie (1966)
- /86/ J.E.Reutt, L.S.Wang, Y.T.Lee und D.A.Shirley, Chem.Phys.Lett. 126(5),399 (1986)
- /87/ G.Luijks, S.Stolte und J.Reuss, Chem.Phys.Lett.94,48 (1982)
- /88/ Siebert, "Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie", Springer (1983)
- /89/ R.E.Winters und R.W.Kiser, Inorg.Chem. 3,699 (1964)
- /90/ J.S.Anderson, J.Chem.Soc. 1653 (1930)
- /91/ J.E.Spice, L.A.K.Staveley und G.A.Harrow, J.Chem.Soc.(1952)
- /92/ A.E.Stevens, C.S.Feigerle und W.C.Lineberger, J.Am.Chem.Soc. 104,5026 (1982)
- /93/ A.K.Fischer, F.A.Cotton und G.Wilkinson, J.Am.Chem.Soc. 81,800 (1959)
- /94/ S.M.Schildcrout, G.A.Pressley, Jr. und F.E. Stafford, J.Am.Chem.Soc. 89,1617 (1967)
- /95/ G.Bouquet und M.Bigorgne, Spectrochimica Acta 27A,139(1966)
- /96/ N.Rösch, H.Jörg und M.Kotzian, J.Chem.Phys. subm.
- /97/ G.L.Geoffroy und M.S.Wrighton, "Organometallic Photochemistry", Academic Press (1979)
- /98/ H.Lamprecht, Thesis, Universität München (1985)
- /99/ I.B.Berlman, "Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules", Academic Press New York (1971)

- /100/ H.Schröder, H.Lamprecht und K.L.Kompa,
App.Phys.B 23,180 (1982)
- /101/ K.L.Kompa, H.Lamprecht, H.Schröder, A.A.Puretzky und
V.V.Tyakht, J.Chem.Phys. 84(4),2020 (1986)
- /102/ N.Rösch, M.Kotzian, H.Jörg, H.Schröder, B.Rager und
S.Metev, J.Am.Chem.Soc. 108,4238 (1986)
- /103/ H.Schröder, B.Rager, S.Metev, N.Rösch und H.Jörg,
Proc.Nato ASI, Maratea, Italien (1986)
- /104/ K.L.Kompa, S.Metev, B.Rager und H.Schröder, J.Phys.Chem. subm.
- /105/ J.Morellec, D.Normund und G.Petit, in: "Advances in Atomic
and Molecular Physics", Eds. D.Bates und B.Bederson,
Vol.8, Academic Press (1982), S.134
- /106/ Dr. Staudenmeier, IPP, Durchführung der EDAX-Analyse
- /107/ M.S.Connolly, E.F.Greene, C.Gupta, P.Marzuk, T.H.Morton,
C.Parks und G.Starker, J.Phys.Chem. 85,235 (1981)
- /108/ A.Mödl, H.Robota, J.Segner, W.Vielhaber, M.C.Lin und
G.Ertl, J.Chem.Phys. 83(9),4800 (1985)
- /109/ H.Wagner, in: "Solid Surface Physics", Eds. J.Hölzl,
F.K.Schulte und H.Wagner, Springer Tracts in Modern
Physics Bd.85, Springer Verlag (1979)
- /110/ J.Frenkel, Z.Phys. 26,117 (1924)
- /111/ R.K.Chan und R.McIntosh, Can.J.Chem. 40,845 (1962)
- /112/ F.E.Bartoszek, D.M.Manos und J.C.Polanyi, J.Chem.Phys.
67(7),3395 (1977)
- /113/ S.Yamazaki, M.Taki und Y.Fujitani, Rarefied Gas Dynamics
(1980) S.802
- /114/ T.A.Milne, J.E.Beachey und F.T.Greene, J.Chem.Phys.
56(6),3007 (1972)
- /115/ E.H.Conrad, R.M.Aten, D.S.Kaufman, L.R.Allen, T.Engel,
M.Nijs und E.K.Riedel, J.Chem.Phys. 84(2),1015 (1986)
- /116/ L.F.Hernans, J.J.G.M.Tol und J.J.M.Beenakker,
J.Chem.Phys. 84(2),1029 (1986)
- /117/ F.Petzoldt, K.Pigelmayer, W.Kräuter und D.Bäuerle,
App.Phys.A 35,155 (1984)
- /118/ R.Kullmer, Thesis, Universität Kaiserslautern (1985)
- /119/ G.Herzberg, "Electronic Spectra of Polyatomic Molecules",
Van Nostrand Reinhold Comp. New York (1966)
- /120/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie,
Schwefel, Teil B, Lf. 1(9), Verlag Chemie, (1953)

- /121/ P.W.Atkins, "Physical Chemistry",
Freeman and Company San Francisco, (1978)
- /122/ I.Hussla, H.Coufal, F.Träger und T.J.Chuang, Can.J.Phys.
64,1070 (1986)
- /123/ I.Hussla, H.Coufal, F.Träger und T.J.Chuang,
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 90,240 (1986)
- /124/ F.Träger und H.Coufal, Laser u. Optoelektronik 3,216 (1986)
- /125/ V.M.Apatin, L.M.Dorozhkin, G.N.Makarov und G.M.Pleshkov,
App.Phys.B 29,273 (1982)
- /126/ W.Radloff, V.Stert und H.H.Ritze, App.Phys.B 32,179 (1985)
- /127/ A.Nöldechen, Umschau 4,222 (1985)
- /128/ Symposium Proceedings, "Innovation durch piezo- und
pyroelektrische Folien aus PVDF",
Deutsche Solvay-Werke Solingen (1984)
- /129/ Solvay Information, Deutsche Solvay-Werke GmbH Solingen
- /130/ P.Pantelis, Shell Polymers 8(3),78 (1984)
- /131/ R.J.H.Voorhoeve, in:"Treaties on Solid Chemistry", Vol.6A,
Surfaces I, Ed. N.B. Hannay, Plenum Press New York (1976)
- /132/ E.L.Knuth, J.Chem.Phys. 66,3515 (1977)

Veröffentlichungen und Vorträge, die im
Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen.

H.Schröder, S.Metev und B.Rager, in: "European Materials
Research Society", Laser und Diagnostics II (1986)

"Photochemistry of Surface Metallization with Ecimer Lasers"

B.Rager, W.Robers, H.Schröder und K.L.Kompa, in: "European
Materials Research Society", Laser und Diagnostics II (1986)

"Beam Studies of LCVD"

N.Rösch, M.Kotzian, H.Jörg, H.Schröder, B.Rager und S.Metev
J.Am.Chem.Soc. 108,4238 (1986)

"On Visible Transients in Gas Phase JV Photolysis
of Transition Metal Compounds: Experimental and
Theoretical Results for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ "

B.Rager, H.Schröder, K.L.Kompa und S.Metev, DPG-Tagung 1986

"Photophysik und Metallabscheidung am
Beispiel des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküls"

H.Schröder, B.Rager, S.Metev, N.Rösch, und H.Jörg,
Proc.Nato ASI, Maratea, Italien (1986)

"Photochemistry of Transition Metal Complexes"

K.L.Kompa, S.Metev, B.Rager und H.Schröder, J.Phys.Chem. subm.

"Interaction of UV Laser radiation with $\text{Ni}(\text{CO})_4$ molecules"

B.Rager, H.Schröder, F.Kaspar und K.L.Kompa, DPG-Tagung 1987

"Streuung von elektronisch angeregten
 SO_2 -Molekülen an Oberflächen"

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere:

- Herrn Prof.Dr. K.L.Kompa für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit.
- Herrn Dr. H.Schröder für die Hilfe, Diskussionen und Kritik während den Messungen und der Auswertung.
- Herrn Prof.Dr. S.Metev für die gute Zusammenarbeit im Labor und viele interessante Gespräche.
- Herrn Ing. R.Maier, Herrn Ing. A.Raufer und Herrn G.Brandl für Planung und technische Realisierung des Experiments.
- Herrn L.Ertl, Herrn K.Därndl und allen anderen Mitarbeitern in der Werkstatt für, über das übliche Hinausgehende, technische Unterstützung.
- Herrn Dr. W.Schmid und Herrn W.Frisch für die Hilfe bei der Datenverarbeitung und bei elektronischen Problemen.
- Meinen Doktoranden-Kollegen W.Robers und F.Kaspar sowie Herrn Dr. J.Ganz für tatkräftige Unterstützung im Labor und für viele hilfreiche Diskussionen.
- Meinem Doktoranden-Kollegen F.Schreier für theoretische Diskussionen.
- Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ein gutes Klima während der gesamten Arbeitsdauer.
- Meiner Frau und meiner Tochter für ihre Geduld, vor allem in der Endphase meiner Arbeit.

An dieser Stelle möchte ich noch anmerken, daß alle Messungen mit dem Kalorimeter zusammen mit Wilfried Robers durchgeführt wurden, seine Vorarbeit, das Kalorimeter betreffend, hat zum Gelingen dieser Messungen wesentlich beigetragen.

Lebenslauf

Name: Berthold Rager

Geboren: 11. Januar 1955, in Bisingen Zollernalbkreis

Eltern: Emil Rager
Berta Rager geb. Schell

Familie: Seit 1982 verheiratet mit Bettina Rager geb. Pöpping
August 1984 Geburt unserer Tochter Anna Bettina

Ausbildung: 1962 - 1966 Grund- und Hauptschule Bisingen
1966 - 1972 Realschule Balingen
7.Juli 1972 Mittlere Reife
1972 - 1975 Technisches Gymnasium Balingen
18.Juni 1975 Fachgebundene Hochschulreife
1976 - 1983 Physik Studium an der Universität Tübingen
25.Juli 1983 Diplom in Physik
1983 Promotionsstudium an der
Ludwig-Maximilians-Universität München und
Doktorarbeit am
Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching

Seit August 1986 Wissenschaftlicher Angestellter am
Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching

